

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Dmytro Baval

Prozkoumání možnosti využití uhlíkové kompozitní elektrody  
jako disposabilního senzoru při stanovení pesticidu

Exploring the possibility of using carbon composite electrode  
as a disposable sensor for determination of pesticides

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Hana Dejmková

Praha 2013

Tato práce byla vypracována v souvislosti s řešením výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt MSM0021620857) a byla finančně podpořena Technologickou agenturou České Republiky (projekt TA01020565).

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 25. srpna 2013.

## Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Mgr. Haně Dejmkové za trpělivost, ochotu, cenné rady a odborné vedení během vypracování mé diplomové práce. Poděkování patří také Prof. RNDr. Jiřímu Zimovi, CSc. a dalším členům Katedry analytické chemie za pomoc, kterou mi při práci poskytli.

**Předmětová hesla:** analytická chemie

elektroanalytická chemie

voltametrie

pesticidy

**Klíčová slova:**

cymoxanil

famoxadon

DP voltametrie

kompozitní elektroda z uhlíkových vláken

elektroda ze skelného uhlíku

kapilární uhlíková pastová elektroda

**Key Words plus:**

analytical chemistry

electroanalytical chemistry

voltammetry

pesticides

**Key Words:**

cymoxanil

famoxadone

differential pulse voltammetry

carbon fiber rod electrode

glassy carbon electrode

capillary carbon paste electrode

## Abstrakt

V této diplomové práci byla provedena elektrochemická stanovení cymoxanilu a famoxadonu na různých typech elektrod. Práce byla zaměřena na hledání optimálních podmínek pro stanovení ve vodném prostředí technikou diferenční pulsní voltametrie (DPV) s využitím kompozitní elektrody z uhlíkových vláken (CFRE), elektrody ze skelného uhlíku (GCE) a kapilární uhlíkové pastové elektrody (CPE). Cymoxanil i famoxadon poskytují v prostředí BR pufr – methanol (9:1) jeden pík, jehož poloha a výška závisí na pH; jako optimální pH v katodické oblasti pro cymoxanil sledované na CFRE bylo zvoleno pH 4, na GCE bylo zvoleno pH 7 v anodické oblasti pro famoxadon sledované na GCE bylo zvoleno pH 4, na CPE bylo zvoleno pH 2. Ve zvoleném optimálním prostředí byla ověřena opakovatelnost měření v oxidační a redukční oblasti. Optimální podmínky zjištěné z proměření cymoxanilu na CFRE a famoxadonu na CPE byly využity k proměření kalibrační křivky. Druhá sada kalibračních závislostí byla proměřená s přidavkem cymoxanilu/famoxadonu. Použití nově vypracované voltametrické metody pro stanovení cymoxanilu a famoxadonu bylo ověřeno i na modelových vzorcích říční vody a půdy.

## Abstract

In this master's thesis electrochemical determination of cymoxanil and famoxadone was performed on different types of electrodes. The work was focused on finding out optimal conditions for determination of these analytes in aqueous environments by differential pulse voltammetry (DPV) using a composite fiber rod electrode (CFRE), a glassy carbon electrode (GCE) and a capillary carbon paste electrode (CPE). Cymoxanil/famoxadone shows in aqueous environment BR buffer - methanol (9:1) single peak, whose position and height depends on the pH. As pH optimum for CFRE in the cathodic potential range for cymoxanil, pH 4 was chosen, the GCE was chosen pH 7 in the anodic area for famoxadone monitored by the GCE was chosen pH 4, pH 2 was chosen for the CPE. Under the optimal conditions, repeatability in oxidation and reduction area was verified. The optimum conditions of cymoxanil determination on CFRE and famoxadone determination on CPE were utilized for the measurement of the calibration curves. The second set of calibration curves was measured with addition of cymoxanil/famoxadone. Newly developed voltammetric methods were used for the determination of cymoxanil and famoxadone in samples of river water and soil.

# OBSAH

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	9
1. Úvod .....	11
1.1. Cíl práce .....	11
1.2. Teoretická část .....	12
1.2.1. Uhlíkové elektrody .....	12
1.2.1.1. Elektroda ze skelného uhlíku .....	13
1.2.1.2. Kompozitní elektroda z uhlíkových vláken .....	14
1.2.1.3. Kapilární uhlíková pastová elektroda .....	15
1.2.2. Studované látky .....	16
1.2.2.1. Cymoxanil .....	16
1.2.2.2. Famoxadon .....	19
2. Experimentální část .....	21
2.1. Reagencie .....	21
2.1.1. Stanovované látky .....	21
2.1.2. Další použité reagencie .....	21
2.2. Aparatura .....	22
2.2.1. Elektrochemické metody .....	22
2.2.2. Měření pH .....	22
2.3. Pracovní postupy .....	23
2.3.1. Kapilární uhlíková pastová elektroda .....	23
2.3.2. Pracovní postup pro měření v čistých rozpouštědlech .....	23

2.3.3. Pracovní postupy pro měření reálných vzorků .....	24
3. Voltametrické stanovení .....	25
3.1. Cymoxanil .....	25
3.1.1. Vliv pH na voltametrické stanovení cymoxanilu .....	25
3.1.2. Opakovatelnost měření .....	29
3.1.3. Kalibrační závislost cymoxanilu .....	31
3.1.4. Kalibrační závislost cymoxanilu s přidavkem famoxadonu .....	34
3.2. Famoxadon .....	36
3.2.1. Vliv pH na voltametrické stanovení famoxadonu .....	36
3.2.2. Opakovatelnost měření .....	40
3.2.3. Kalibrační závislost famoxadonu .....	43
3.2.4. Kalibrační závislost famoxadonu s přidavkem cymoxanilu .....	46
3.3. Modelové vzorky .....	48
3.3.1. Stanovení cymoxanilu a famoxadonu v říční vodě .....	48
3.3.2. Stanovení cymoxanulu a famoxadonu v půdě .....	51
4. Závěr .....	54
5. Seznam literatury .....	56



## Seznam použitých zkratek a symbolů

Ag/AgCl	argentchloridová elektroda s roztokem KCl (3 mol·l <sup>-1</sup> )
ATP	adenosintrifosfát
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
<i>c</i>	molární koncentrace
C.A.S.	Chemical Abstracts Service
CFRE	kompozitní elektroda z uhlíkových vláken
CPE	uhlíková pastová elektroda
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DPV	diferenční pulsní voltametrie
<i>E</i>	potenciál
<i>E<sub>p</sub></i>	potenciál píku
ECD	detektor elektronového záchytu
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
GC	plynová chromatografie
GCE	elektroda ze skelného uhlíku (glassy carbon electrode)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
<i>I</i>	elektrický proud
<i>I<sub>p</sub></i>	výška píku
LC	kapalinová chromatografie
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
<i>M<sub>r</sub></i>	relativní molekulová hmotnost
MS	hmotnostní spektrometrie
NPD	dusíko-fosforový detektor
obr.	obrázek
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
PSA	potenciometrická stripping analýza
PVC	polyvinyl chlorid

SPE	extrakce na tuhé fázi
tab.	tabulka
UV	ultrafialová oblast
VÚOS	Výzkumný ústav organických syntéz
ZE	základní elektrolyt

# 1. Úvod

## 1.1 Cíl práce

Předkládaná diplomová práce byla vypracována na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a je věnována studiu elektrochemického chování cymoxanilu a famoxadonu na různých typech elektrod.

Tato práce je zaměřena na hledání optimálních podmínek pro stanovení cymoxanilu a famoxadonu ve vodném prostředí technikou diferenční pulsní voltametrie (DPV) s využitím kompozitní elektrody z uhlíkových vláken (CFRE), elektrody ze skelného uhlíku (GCE) a kapilární uhlíkové pastové elektrody (CPE). Cílem předložené diplomové práce je vybrat vhodnou elektrodu pro elektrochemickou redukci cymoxanilu a oxidaci famoxadonu, najít optimální podmínky pro stanovení, zjistit meze stanovitelnosti a ověřit nově vyvinuté metody pro stanovení studovaných látek v modelových vzorcích říční vody a půdy.

## 1.2 Teoretická část

### 1.2.1 Uhlíkové elektrody

Uhlíkové elektrody, které spadají do kategorie nekovových elektrod, se připravují z různých forem uhlíku, které se liší svými vlastnostmi. Nejpoužívanější druhy uhlíku jsou: uhlíková pěna, uhlíkové nanotrubičky, částice grafitu, skelný uhlík, uhlíková pasta, uhlíkové vlákno a uhlíkové filmy<sup>1,2</sup>.

Vzhledem k jejich flexibilnímu tvaru, uhlíkové elektrody jsou běžně používané v moderních elektroanalytických metodách ke stanovení jak organických, tak anorganických analytů ve vodných i nevodných prostředích<sup>3</sup>. Převážnou většinu uhlíkových elektrod je možné používat v pozitivních a negativních potenciálových oblastech<sup>4,5</sup>.

Pořizovací cena uhlíkových elektrod je nízká a jsou komerčně dostupné<sup>3</sup>. Jsou málo náchylné k oxidaci povrchu, chemicky netečné<sup>1</sup>, stabilní<sup>4</sup> a vykazují dlouhou životnost<sup>4</sup>. Avšak uvedené výhody těchto elektrod kompenzují u dále zmínovaných elektrod i jejich nevýhody, mezi které patří především problémy způsobené časovými změnami kvality jejich povrchu. Elektrody se mohou pokrývat různými naadsorbovanými látkami z analyzovaného roztoku (během polarizace elektrody v oblasti pozitivních potenciálů dochází k tvorbě polymerních látek na povrchu elektrody a k adsorpci kyslíku, u negativních potenciálů se může adsorbovat vodík), tím se blokuje aktivní povrch elektrody, což má za následek hůře reprodukovatelné výsledky. K lepší reprodukovatelnosti měření je zapotřebí u některých typů elektrod nutno před měřením elektrodu vhodně ošetřit. Čistící postupy zahrnují mechanické broušení a leštění povrchu do zrcadlového lesku různými brusnými pastami, chemické čištění pomocí kyselin (chromsírové, dusičné) a elektrochemické čištění cyklickou polarizací elektrody v určitém potenciálovém rozsahu, který způsobí desorpci nečistot.

### 1.2.1.1 Elektroda ze skelného uhlíku

Nejběžněji používanou uhlíkovou elektrodou je elektroda ze skelného uhlíku (GCE). Tato elektroda se připravuje z polymerních fenol-formaldehydových pryskyřic karbonizací v inertní atmosféře<sup>6</sup>. Karbonizační proces je prováděn velmi pomalu a teplota se zvyšuje v rozmezí 300 – 1200 °C, aby došlo k eliminaci kyslíku, dusíku a vodíku<sup>7</sup>.

GCE jsou běžně používané v elektroanalytických metodách, jako je voltametrie, amperometrie, potenciometrie, atd., ke stanovení anorganických i organických analytů. Jelikož GCE jsou velice stabilní, měření je proveditelné i v organických rozpouštědlech. Elektrody je možné používat v pozitivních a negativních potenciálových oblastech. Pomocí GCE elektrody lze dosáhnout meze detekce řádově v rozmezí  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-8}$  mol·dm<sup>-3</sup> (Cit. 7).

Elektroda ze skelného uhlíku se od ostatních uhlíkových elektrod liší svou strukturou<sup>6</sup>. Skelný uhlík má výborné mechanické a elektrické vlastnosti je chemicky inertní a má široké potenciálové okno (zejména v anodické oblasti)<sup>8</sup> oproti ostatním uhlíkovým elektrodám. Díky nízké pórovitosti se povrch GCE elektrody dá vyleštit do zrcadlového lesku, např. za pomoci vodní suspenze aluminy, čímž je její povrch dobře definovaný<sup>7</sup>. Jejich značnou nevýhodou oproti ostatním uhlíkovým elektrodám může být jejich vyšší cena.

### 1.2.1.2 Kompozitní elektroda z uhlíkových vláken

Existují různé druhy uhlíkových kompozitních elektrod, vyráběné pomocí stejného procesu, které jsou složeny z uhlíkových vláken (krátké nebo kontinuální, jednosměrné nebo vícesměrové) a různých pojiv (kopolymer vinylferrocen<sup>10</sup>, vinylpyridin<sup>9</sup> epoxidové<sup>9,10</sup>, vinylové estery<sup>11</sup> nebo polystyren<sup>9,11</sup>). Liší se především poměrem uhlík/pojivo, ze kterého můžeme předpokládat i různé elektrochemické vlastnosti.

Tuhá kompozitní elektroda z uhlíkových vláken (CFRE), která byla použita v předložené práci, je elektroda, která je složena z kontinuálních, jednosměrných uhlíkových vláken<sup>12</sup> a nevodivého pojiva (epoxidové estery)<sup>13</sup>. Je obvykle vyráběna pomocí pultruzního procesu<sup>12</sup>. Tento materiál není primárně určen k elektrochemickým měřením, ale ke konstrukčním účelům. Pro své mechanické vlastnosti se kompozity na bázi dlouhovláknových uhlíkových vláken používají na výrobu listů větrných generátorů, lodí, tlakových nádob, křídel větrných turbín nebo jako konstrukční profily<sup>14</sup>.

Vzhledem k jejich flexibilnímu tvaru, pevné uhlíkové kompozitní elektrody mohou být používány pro snímání a detekci v organické analýze<sup>2,15,16</sup>, voltametii<sup>17,18,19</sup>, chronopotenciometrii (potenciometrická stripping analýza, PSA)<sup>20</sup>. Měření mohou být prováděna ve vodných i nevodných prostředích<sup>21</sup>. Pomocí CFRE lze dosáhnout meze detekce řádově  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Cit. 22).

Kompozitní elektrody z uhlíkových vláken lze používat v pozitivních a negativních potenciálových oblastech a lze měřit i v organických rozpouštědlech. Jejich značnou výhodou oproti ostatním uhlíkovým elektrodám je jejich nižší pořizovací cena. Nevýhodou jsou efekty stárnutí elektrody a tedy jejich omezená životnost. Pro dodržení dostatečné reprodukovatelnosti výsledků elektrodu lze leštit na podložce se suspenzí oxidu hlinitého<sup>22</sup>.

### 1.2.1.3 Kapilární uhlíková pastová elektroda

Uhlíkové pastové elektrody (CPE), které jsou běžně používané v elektroanalytické chemii, se připravují smícháním uhlíkového prášku s různými organickými pojivy. Kapalina použitelná pro pastovou elektrodu musí splňovat následující požadavky<sup>3</sup>: malá těkavost, vysoká viskozita; chemická netečnost; elektrochemicky inaktivní; nízká rozpustnost ve vodě. Vhodná je např. směs vyšších uhlovodíků, minerální oleje, silikonové oleje, uplatnění nacházejí i halogenové uhlovodíky (1-bromnaftalen) a organické estery<sup>23,24</sup>.

CPE jsou běžně používané v moderních elektroanalytických metodách (ve voltametrii, amperometrii, potenciometrii, chronopotenciometrii, coulometrii)<sup>25</sup> ke stanovení anorganických i organických analytů, analýzy komplikovaných směsí, sledování kvality léčiv, průmyslových výrobků nebo některých environmentálních vzorků, jako například v analýze vod<sup>3</sup>. Mez detekce pomocí CPE se řádově pohybuje v rozmezí  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Cit. 3, 24).

CPE nacházejí v současné době široké využití v elektroanalýze, zejména z důvodu jejich širokého potenciálového okna v oxidační oblasti ve většině elektrolytů, nízkého pozadí proudu a nízkých cen. U CPE lze potenciálový limit ovlivnit jak úpravou uhlíkového prášku, tak typem použité pastové kapaliny<sup>3,25</sup>. Snadnou obnovou povrchu, otřením elektrody o navlhčený filtrační papír, je zajištěno poměrně jednoduché obnovování aktivního povrchu elektrody a dodržení dostatečné reprodukovatelnosti<sup>3,24</sup>. Aktivní povrch u kapilární uhlíkové pastové elektrody, která byla použita v předložené práci, je obnovován uříznutím malé části měřicího konce elektrody. Nevýhodou je jejich zdlouhavá příprava, omezené použití v org. rozpouštědlech a omezené využití v oblasti záporných potenciálů z důvodu přítomnosti kyslíku rozpuštěného v pastě<sup>24</sup>.

## 1.2.2 Studované látky

### 1.2.2.1 Cymoxanil

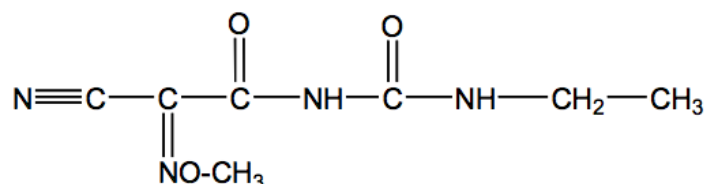
C. A. S. Name: 2-cyano-N-[(ethylamino)carbonyl]-2-(methoxyimino)acetamide

C. A. S. Registry Number: 57966-95-7

EINECS Number: 261-043-0

Sumární vzorec:  $C_7H_{10}N_4O_3$

Strukturní vzorec:



$M_r$ : 198,18

Bod tání 160 – 161 °C.

Další názvy: DPX 3217, DPX 3217M, Tosca MZ, 2-cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoxyimino)acetamide, Aktuan, Curzate

### Fyzikální a chemické vlastnosti

2-Cyano-N-[(ethylamino)carbonyl]-2-(methoxyimino)acetamide (cymoxanil) je bezbarvá krystalická pevná látka bez zápachu<sup>26,27</sup>. Je dobře rozpustná ve vodě (0,890 g·dm<sup>-3</sup>, tj.  $5,05 \cdot 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> (Cit. 26,27)), dimethylformamidu, acetonu, chloroformu a v methanolu<sup>27</sup>. Je málo rozpustná v hexanu<sup>27</sup>.

Cymoxanil byl poprvé představen v roce 1977. Používá se jako preventivní i kurativní kontaktní fungicid na povrch listů, stonků a řapíku listů. V Evropě je prodáván pro použití proti plísním, vyskytujících se na hroznech vinné révy, bramborech, rajčatech, okurkách, chmelu, v cukrové řepě a na jiných rostlinných plodinách<sup>28,29,30</sup>. Zásadně se používá v kombinaci s dalšími kontaktními fungicidy, které



prodlužují jeho reziduální působení. Rychlý příjem a transport cymoxanilu v ošetřených rostlinách zajišťuje vysoký účinek i v deštivém období<sup>28,29</sup>. Je široce používán především na houby patřící do řádu *Peronosporales*: *Phytophthora*, *Plasmopara* a *Peronospora*<sup>29</sup>.

## Možné účinky na zdraví

Cymoxanil nezpůsobil onkogenní účinky a byl obecně negativní ve studiu genotoxicity<sup>28,30,31</sup>. Navíc cymoxanil nebyl karcinogenní u laboratorních myší nebo potkanů<sup>29</sup>.

Cymoxanil byl negativní pro mutagenitu *in vitro* (*Salmonella typhimurium* nebo *Escherichia coli*) a v savčích buňkách (buňky čínského křečka). Cymoxanil byl negativní na indukci neplánované syntézy DNA v jednom testu v savčích jaterních buňkách *in vitro*, jelikož játra jsou obvykle hlavním místem metabolismu absorbovaných sloučenin. Cymoxanil nemá potenciál vyvolat dědičné účinky<sup>27,28,32</sup>.

Údaje ze subchronické, chronické a vývojové/reprodukční studie ukázaly, že odhadované riziko pro práci s daným fungicidem je v rozmezí, které je obecně považováno za přijatelné. Neočekává se, že cymoxanil představuje významné zdravotní riziko<sup>27,28,30</sup>.

Po perorální dávce u potkanů byl značený cymoxanil rozsáhle metabolizován a rychle vylučován. Více než 85 % z dávkovaného cymoxanilu bylo vyloučeno, většinou v podobě moči, do 48 hodin a 99 % z dávkovaného cymoxanilu bylo vyloučeno do 96 hodin. Mezi hlavními produkty byly polární metabolity a aminokyselinové konjugáty<sup>27,28,33</sup>.

Cymoxanil se rychle rozkládá v životním prostředí při pH 7 nebo vyšších, při nižších pH je stabilní. Studie ukazují, že se cymoxanil rozkládá velmi rychle v aerobních a anaerobních podmínkách s poločasem rozpadu dva dny nebo i dříve. Oba metabolismy vedou přes podobnou degradační cestu. Cymoxanil a jeho degradované metabolity se rozkládají tak rychle, že proniknutí do podzemních vod je nepravděpodobné<sup>27,28</sup>.

## Možnosti stanovení cymoxanilu

V Tab. 1 je výběr metod používaných ke stanovení cymoxanilu ve vodě. Použita extrakce na pevné fázi (SPE) byla použita k izolaci analytu z různých matric, včetně podzemní a přírodní vody.

**Tab. 1** *Vybrané práce zabývající se stanovením cymoxanilu ve vodě.*

Matrice vzorku	Metoda + detektor	Mez detekce	citace
		( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	
Pitná voda	HPLC-UV	0,05	[34]
Podzemní voda	SPE-HPLC-UV	5	[34]
Přírodní voda	SPE-HPLC-UV	41	[35]

Cymoxanil byl spolu s dalšími pesticidy stanoven v ovoci a zelenině pomocí kapalinové a plynové chromatografie. Meze stanovitelnosti pro cymoxanil ve špenátu byly  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pro UV detekci (LC-UV)<sup>36</sup> a v obilovinách  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pro tandemovou hmotnostní detekci (LC-MS/MS)<sup>37</sup>. Mez stanovitelnosti pro cymoxanil v chmelu metodou plynové chromatografie ve spojení s detektorem dusíko-fosforovým (GC-NPD) byly  $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Cit. 38).

### 1.2.2.2 Famoxadon

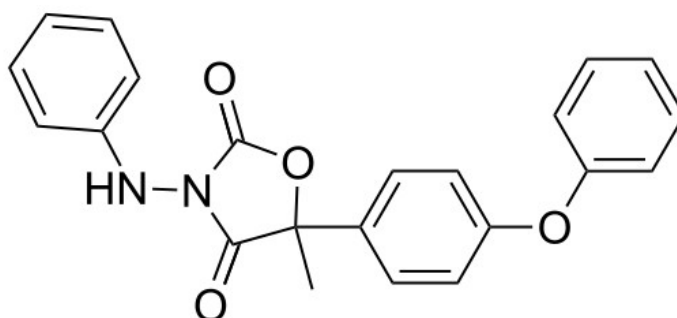
C. A. S. Name: 5-methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidinedione

C. A. S. Registry Number: 131807-57-3

EINECS Number: 200-835-2

Sumární vzorec:  $C_{22}H_{18}N_2O_4$

Strukturní vzorec:



$M_r$ : 374,39

Bod tání 140 – 141 °C

Další názvy: Famoxate, FMX, famoxadone, DPX-JE 874, AEW (PDP Code), 3-anilino-5-methyl-5-(4-phenoxyphenyl)oxazolidine-2,4-dione

### Fyzikální a chemické vlastnosti

5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidinedione (famoxadon) je krémově zbarvená krystalická pevná látka<sup>27,39</sup> bez zápachu<sup>27</sup>. Je málo rozpustná ve vodě ( $0,052 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , tj.  $1,39 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Cit.<sup>27,39</sup>)) a hexanu. Dobře rozpustná je v methanolu, acetonu, acetonitrilu, dichlormethanu, ethylacetátu a toluenu<sup>27</sup>. Příprava spočívá v reakci 2-(4-fenoxyfenyl)laktátu, fenoxyfenylu a 1,1'-karbonyldiimidazolu v dichlormethanu s následnou úpravou s fenylhydrazinem<sup>39</sup>.

Průmyslově je famoxadon vyráběn jako zemědělský fungicid<sup>39</sup>. Famoxadon patří do oxazolidinové třídy chemických látek a je velmi účinný proti klíčení a růstu mycelií hub<sup>40,41,42</sup>. Používá se v kombinaci s cymoxanilem v zemědělství jako kontaktní fungicid k ochraně rozinek, melounů, brambor, hlávkového salátu a pro ošetření obilovin, dále

v zahradnictví a vinohradnictví<sup>40,41</sup>. Je široce používán pro posklizňové ošetření hroznů proti plísním rodu *Plasmopara viticola*<sup>40</sup>, ošetření rajčat proti plísním rodu *Xanthomonas euvesicatoria*<sup>42</sup> a na ošetření ječmene proti plísním rodu *Rhynchosporium*<sup>41</sup>. Biochemický mechanismus účinku famoxadonu je inhibice mitochondriálního respiračního řetězce v komplexu III, což má za následek snížení produkce ATP u houbové buňky<sup>43</sup>.

## Možné účinky na zdraví

Famoxadon má nízkou akutní toxicitu při orální, dermální a inhalační aplikaci. Je mírně dráždivý pro oči a mírně až středně dráždivý po účinku na kůži<sup>43,44</sup>.

Famoxadon nezpůsobil onkogenní účinky ve studiích na laboratorních zvířatech<sup>44</sup>.

U famoxadonu byla zkoušena genotoxická studie, a to jak *in vitro*, tak *in vivo*. Pozorované výsledky byly negativní<sup>43</sup>, ačkoli famoxadon produkoval slabé klastogenní účinek v *in vitro* studii a dával pozitivní výsledky ve dvou testech *in vitro* (indukce neplánované syntézy DNA a chromozomální aberace na lidských lymfocytech). Vzhledem k nedostatku důkazů karcinogenity u potkanů a myši byl famoxadon zařazen jako nekarcinogenní pro člověka<sup>44,45</sup>.

Tolerance pro množství famoxadonu v produktech byla stanovena na hodnoty 10,0 ppm pro hlávkový salát, 0,02 ppm pro brambory a 1,0 ppm pro rajčata<sup>44,45</sup>.

Studie na potkanech ukazují, že asi 40 % z podané dávky značeného famoxadonu bylo absorbováno a rychle eliminováno z těla ve stolici (> 75 % v 24 h) a moči (10 % v 24 h)<sup>43,46</sup>.

## Možnosti stanovení famoxadonu

Famoxadon byl již stanovován spolu s dalšími pesticidy v ovoci a zelenině pomocí kapalinové a plynové chromatografie. Mez stanovitelnosti pro famoxadon ve špenátu byl 0,001 mg·kg<sup>-1</sup> pro tandemovou hmotnostní detekci (HPLC-MS/MS)<sup>47</sup>. Meze stanovitelnosti pro famoxadon metodou plynové chromatografie ve spojení s detektorem dusíko-fosforovým (GC-NPD) v rajčatech byly stanoveny na 0,013 mg·kg<sup>-1</sup> (Cit. 48), s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD) v okurkách byly stanoveny na 0,02 mg·kg<sup>-1</sup> (Cit. 49) a v bramborech na 0,01 mg·kg<sup>-1</sup> (Cit. 50).

## 2. Experimentální část

### 2.1 Reagencie

#### 2.1.1 Stanovované látky

Pro studium elektrochemického chování cymoxanilu a famoxadonu byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  rozpuštěním 0,0091 g cymoxanilu (VÚOS, a.s., Pardubice) v 50,0 ml methanolu a 0,0094 g famoxadonu (VÚOS, a.s., Pardubice) ve 25,0 ml methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připraveny přesným ředěním těchto zásobních roztoků Brittonovým-Robinsonovým pufrům (BR pufrům) nebo methanolem dle použití. Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách ve tmě při laboratorní teplotě.

#### 2.1.2 Další použité reagencie

Tlumivé roztoky BR pufru o příslušném pH byly připraveny smísením roztoku obsahujícího kyselinu boritou (p.a., Lachema Brno), kyselinu fosforečnou (85 %, p.a., Lachema Brno) a kyselinu octovou (99,8 %, p.a., Lach-Ner, Neratovice), každou o koncentraci  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , s vodným roztokem hydroxidu sodného (p.a., Lach-Ner, Neratovice) o koncentraci  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Další použité chemikálie byly methanol (p.a., Lach-Ner, Neratovice), deionizovaná voda (Milli-Q plus, systém, Millipore, USA), aceton (99 %,  $\rho = 0,79 \text{ g/ml}$ , p.a., Lach-Ner, Neratovice) a suspenze oxidu hlinitého (velikost částic  $1,1 \text{ } \mu\text{m}$ ).

## 2.2 Aparatura

### 2.2.1 Elektrochemické metody

Pro měření technikou DPV byl používán potenciostat PalmSens s programem PSTrace verze 3.0 (Palm Instruments; Houten, Nizozemí) pracující v prostředí WinXP (Microsoft Corporation).

Měření bylo prováděno v tříelektrodovém systému, kdy pracovní elektrodou byly uhlíkový kompozitní prut (Midwest Products Co.; Indiana, USA) nebo elektroda ze skelného uhlíku (Metrohm; Herisau, Switzerland). Průměr aktivní plochy elektrod byl 2 mm. Jako třetí varianta pracovní elektrody byla použita kapilární uhlíková pastová elektroda s průměrem aktivní plochy elektrody 0,5 mm. Jako referentní elektroda byla zvolena argentchloridová elektroda s roztokem chloridu draselného o koncentraci  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (ETP CZ R 008-05, EcoTrendPlus). Platinová drátková elektroda (ETP CZ PO16, EcoTrendPlus) byla použita jako elektroda pomocná.

### 2.2.2 Měření pH

Přesná hodnota pH byla měřena digitálním přístrojem pH-meter Jenway 3510 (Jenway, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou. Kalibrace pH metru byla prováděna za pomoci standardních vodných pufrů. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty.

## 2.3 Pracovní postupy

### 2.3.1 Kapilární uhlíková pastová elektroda

Uhlíková pasta byla připravena smícháním 250 mg mikrokuliček ze skelného uhlíku o průměru 0,4 – 12  $\mu\text{m}$  (Alpha Aesar, USA) se 100  $\mu\text{l}$  minerálního oleje (Fluka Biochemika, Švýcarsko). Obě složky byly důkladně zhomogenizovány. Připravená pasta byla uchována uzavřena v čisté a suché nádobce. Čerstvě připravená uhlíková pasta byla připravena alespoň po dobu jednoho dne před použitím, neboť dochází k samovolné homogenizaci.

### 2.3.2 Pracovní postup pro měření v čistých rozpouštědlech

Při voltametrických měřeních na uhlíkové kompozitní elektrodě (CFRE), elektrodě ze skelného uhlíku (GCE) a kapilární uhlíkové pastové elektrodě (CPE) bylo postupováno následujícím způsobem: do odměrné baňky bylo automatickou pipetou odpipetováno příslušné množství roztoku studované látky (cymoxanilu a/nebo famoxadonu). Tento roztok byl doplněn methanolem a pufrům o příslušném pH v poměru 1:9 do celkového objemu 10 ml. Tato směs byla následně přelita do polarografické nádoby. V oblasti redukčních potenciálů byl kyslík odstraněn sedmiminutovým probubláváním roztoku dusíkem, čímž zároveň docházelo k promíchávání roztoku. V oxidační oblasti potenciálu byl roztok promícháván manuálně. Poté byl proveden záznam voltametrických křivek. Před měřením byla CFRE, není-li uvedeno jinak, vyleštěna na brusném papíru (zrnitosti 1600) a GCE vyleštěna na podložce se suspenzí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a poté byly elektrody opláchnuty deionizovanou vodou. Obnovení povrchu CPE bylo provedeno uříznutím malé části měřicího konce elektrody. Všechna měření byla provedena metodou diferenční pulsní voltametrie (DPV) (šířka pulsu 100 ms, amplituda pulsu v oxidační oblasti 50 mV, v redukční oblasti  $-50\text{mV}$  a rychlost polarizace  $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Veškerá měření byla prováděna za laboratorní teploty.

Mez stanovitelnosti je vypočítána jako koncentrace látky, jejíž proudová odezva má hodnotu desetinásobku směrodatné odchylky měření nejnižší stanovované koncentrace.

### 2.3.3 Pracovní postupy pro měření reálných vzorků

Při voltametrickém měření reálného vzorku říční vody na uhlíkové kompozitní elektrodě (CFRE) a kapilární uhlíkové pastové elektrodě (CPE) bylo postupováno následujícím způsobem: do odměrné baňky bylo automatickou pipetou odpipetováno příslušné množství roztoku studované látky (cymoxanilu a famoxadonu). Tento roztok byl doplněn do objemu 9 ml říční vodou, která byla získána z Vltavy v Praze na Výtoni. Následně byl roztok doplněn pufrům o příslušném pH do celkového objemu 10 ml. Poté byla tato směs přelita do polarografické nádoby.

Při měření reálného vzorku půdy na uhlíkové kompozitní elektrodě (CFRE) a kapilární uhlíkové pastové elektrodě (CPE) bylo postupováno následujícím způsobem: do 2 g půdy, která byla získána z pole v Modřanské rokli, bylo automatickou pipetou odpipetováno příslušné množství roztoku studované látky (cymoxanilu a famoxadonu). Po zamíchání a vysušení bylo do půdy přidáno 10 ml acetonu a tato směs byla protřepána po dobu několika minut. Po usazení pevných částic byla část roztoku odebrána a odpařena do sucha při 50°C. Odparek byl rozpuštěn v 1 ml směsi methanol a pufr o příslušném pH v poměru 1:9. Poté byla tato směs přelita do polarografické nádoby.

V obou uvedených případech bylo dále postupováno jako v případě měření v čistých rozpouštědlech.



### 3. Voltametrické stanovení

#### 3.1 Cymoxanil

##### 3.1.1 Vliv pH na voltametrické stanovení cymoxanilu

V této kapitole jsou shrnuty poznatky pozorování vlivu pH na voltametrické chování cymoxanilu, sledované na CFRE ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), CPE ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a GCE ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) technikou DPV v redukční oblasti potenciálu. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufr – methanol (9:1) v rozmezí jednotek pH 2 až 12. V oblasti záporných potenciálů látka vykazovala pouze jeden pík.

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro redukci cymoxanilu sledované na CPE jsou uvedeny na obr. 1. Z důvodu překryvu píku cymoxanilu s píkem kyslíku, který se nedal odstranit z pasty v CPE elektrodě, nebylo možné měření vyhodnotit ani určit optimální pH. Tato elektroda již dále nebyla používána pro měření cymoxanilu v redukční oblasti.

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro redukci cymoxanilu sledované na CFRE jsou uvedeny na obr. 2 a odpovídající závislosti potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obr. 3. Závislost polohy píku na pH lze vyjádřit rovnicí:

$$E_p (\text{mV}) = -36,8 \text{ pH} + 667,5 \quad (\text{koeficient korelace } 0,9816)$$

Obdobně jsou voltametrické křivky pro redukci cymoxanilu sledované na GCE uvedeny na obr. 4 a závislosti potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  na pH zobrazeny na obr. 5. Závislost polohy píku na pH lze v tomto případě vyjádřit dvojicí rovnic:

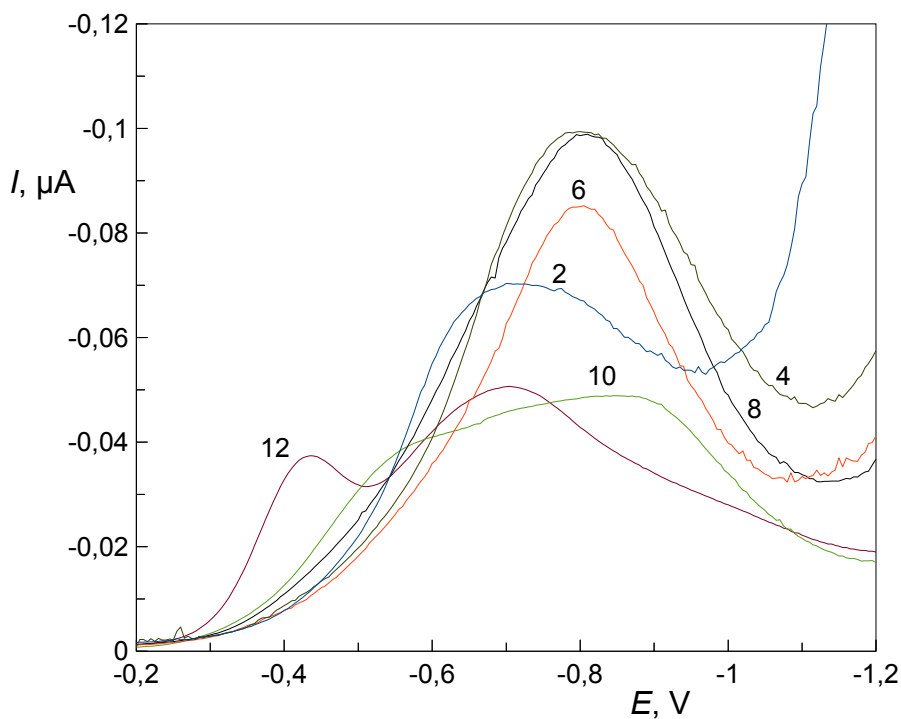
$$1) E_p (\text{mV}) = -7,5 \text{ pH} + 695,0 \quad (\text{koeficient korelace } 1,0000)$$

$$2) E_p (\text{mV}) = -49,7 \text{ pH} + 431,6 \quad (\text{koeficient korelace } 0,9910)$$

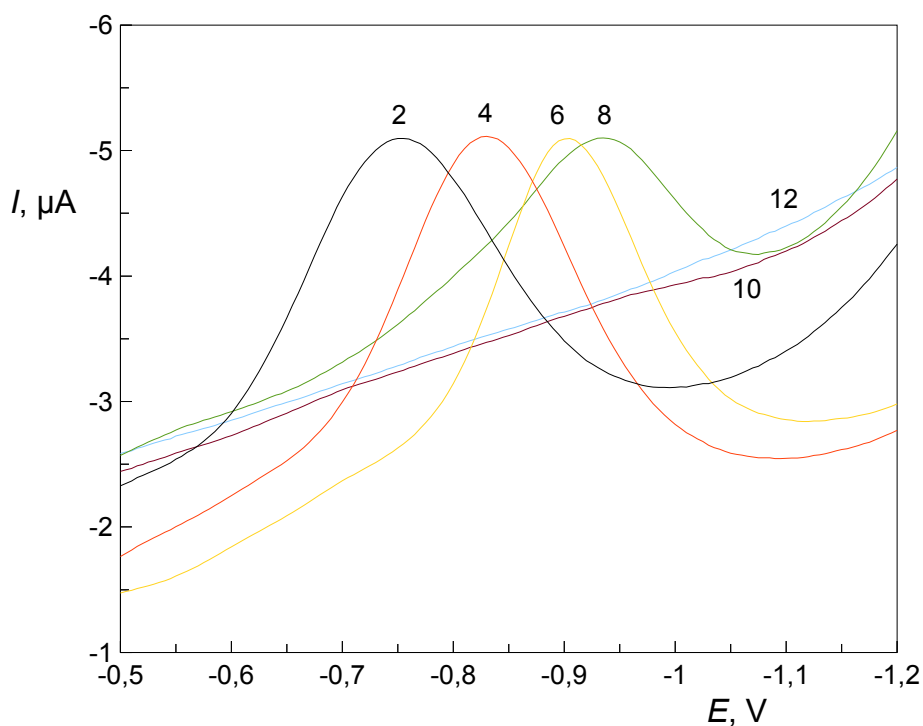
Rovnice 1 platí pro pH oblast 2 až 6 a rovnice 2 pro pH oblast 7 až 12.

Jako optimální pH v katodické oblasti sledované na CFRE bylo zvoleno pH 4, na GCE bylo zvoleno pH 7, protože při těchto pH cymoxanil poskytuje vysoké signály a zároveň signály leží v dostatečné vzdálenosti od konce potenciálového okna. Při měření cymoxanilu na CFRE bylo pozadí o řád vyšší než při měření na GCE. Výška píku na této elektrodě s rostoucím pH klesá v rozmezí od pH 4 do pH 8 (obr. 2), při vyšším pH nebyl naměřený žádný redukční pík cymoxanilu. Při měření cymoxanilu na

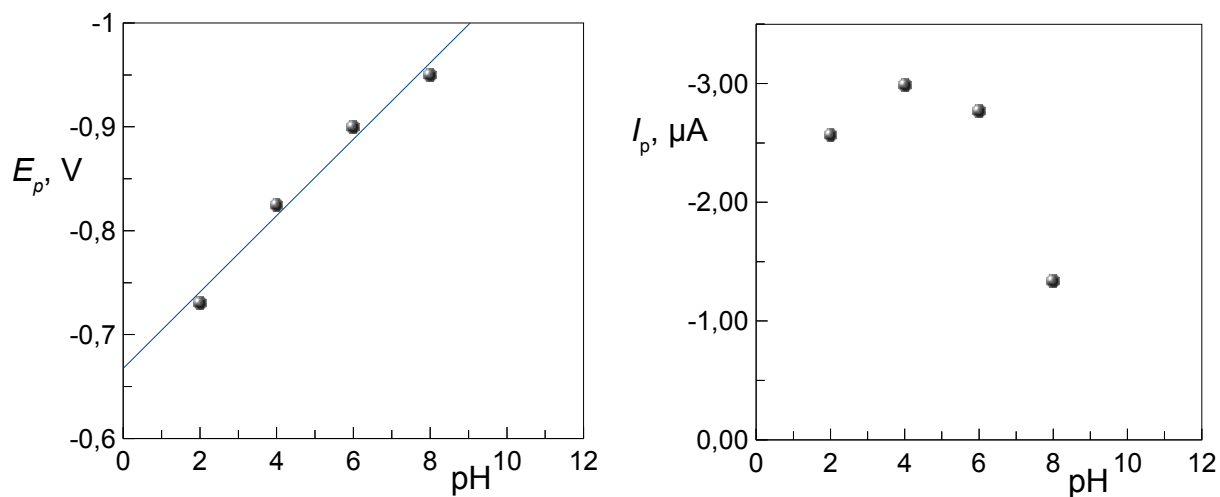
GCE výška píku roste s rostoucím pH a po maximu v pH 7 výška píku klesá. Změna směrnice při měření cymoxanilu na GCE, uvedena na obr. 4, může být způsobena změnou mechanismu elektrochemické reakce.



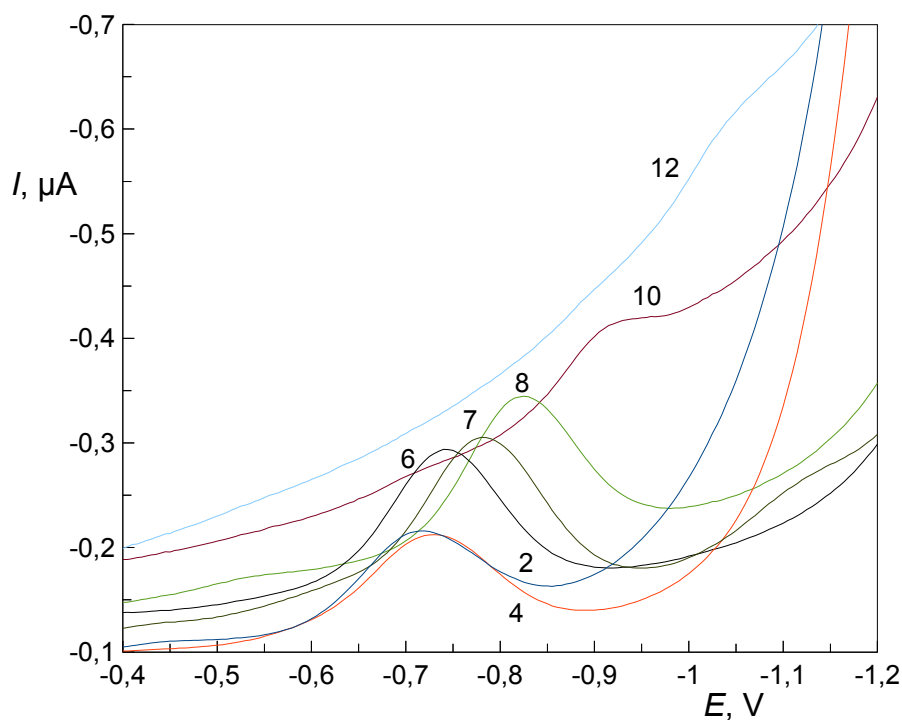
**Obr. 1** Katodické voltamogramy cymoxanilu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na CPE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 2 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



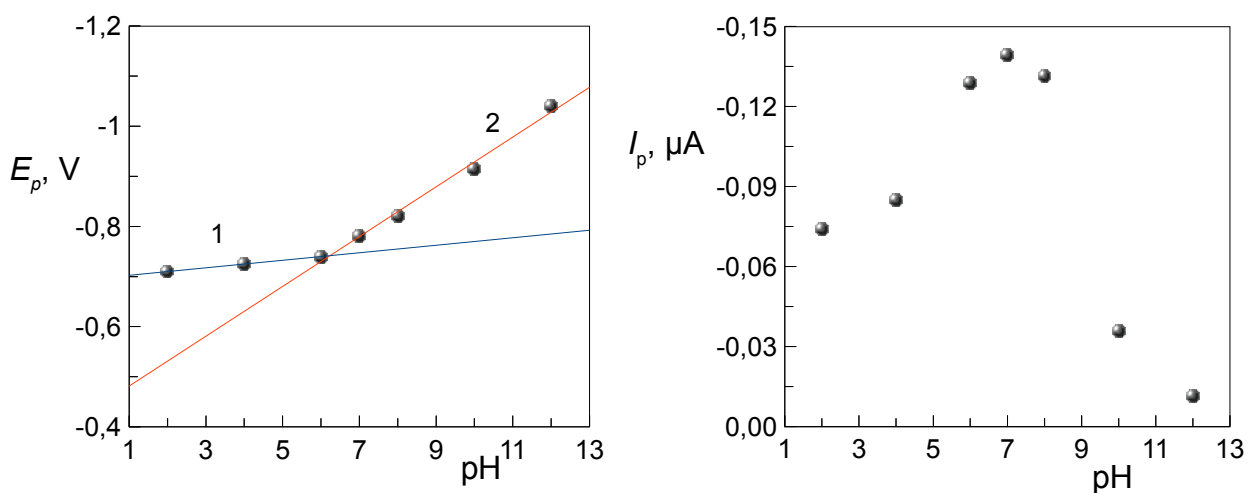
**Obr. 2** Katodické voltamogramy cymoxanilu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 2 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



**Obr. 3** Závislost potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  cymoxanilu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH roztoku v katodické oblasti. Měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).



**Obr. 4** Katodické voltamogramy cymoxanilu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na GCE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 2 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



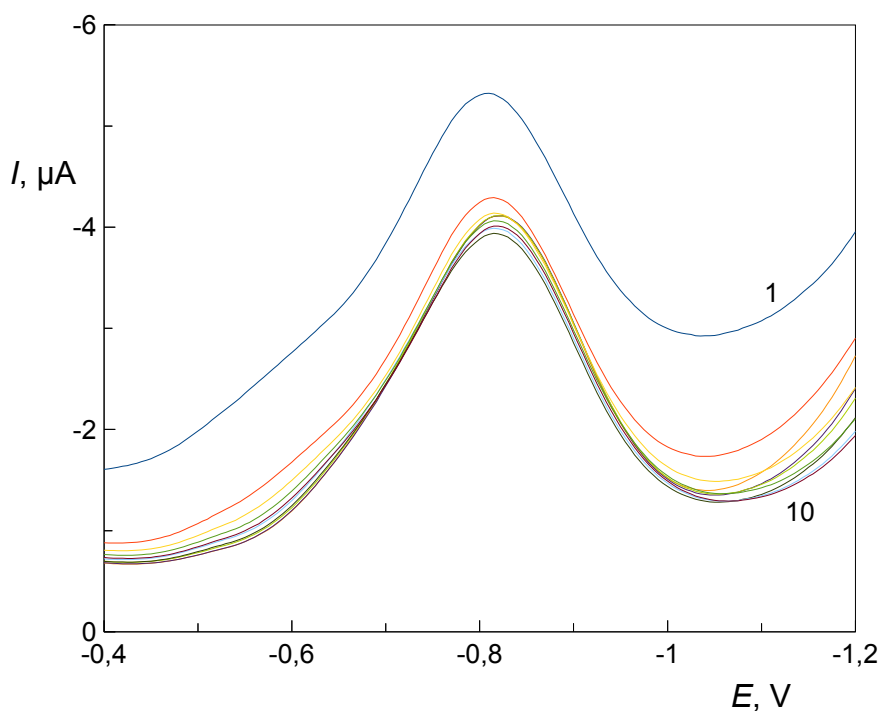
**Obr. 5** Závislost potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  cymoxanilu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH roztoku v katodické oblasti. Měřeno metodou DPV na GCE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).

### 3.1.2 Opakovatelnost měření

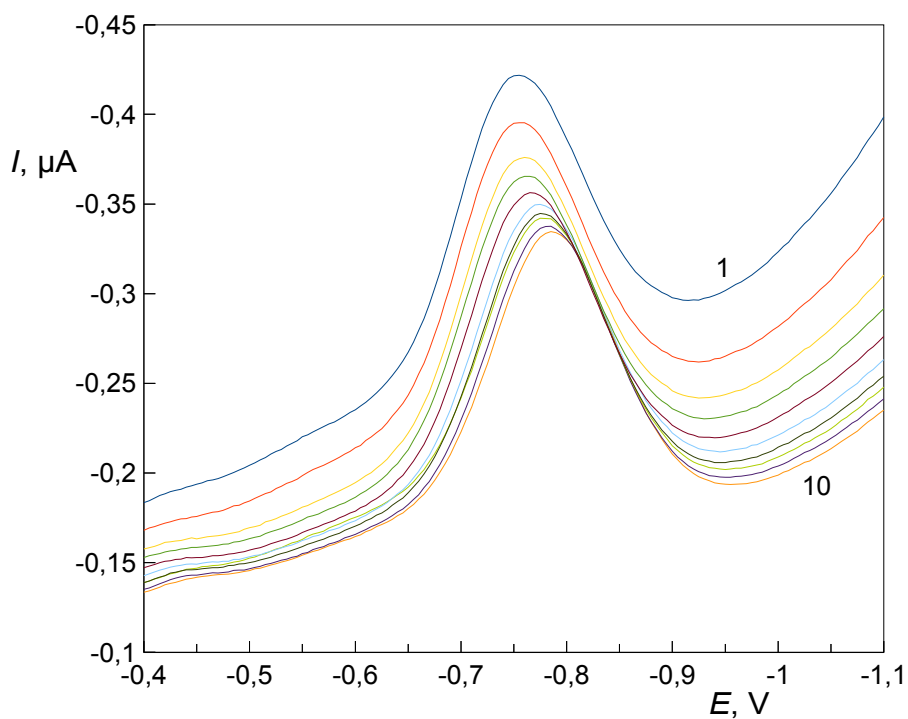
Pro zjištění, jak se elektroda chová při opakovaném měření v roztoku cymoxanilu na neobnoveném povrchu CFRE, bylo metodou DPV v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH 4 změřeno deset křivek při koncentraci cymoxanilu  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (obr. 6). Vyleštění elektrody bylo provedeno na brusném papíru (zrnitosti 1600) pouze před prvním měřením. Mezi následujícími měřeními byl roztok promícháván 10 vteřin a CFRE nebyla vyleštěna.

Obdobným způsobem byla změřena opakovatelnost měření pro redukci cymoxanilu na GCE v roztoku o pH 7 a koncentraci cymoxanilu  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (obr. 7). Vyleštění elektrody bylo provedeno na podložce s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (velikost částic  $1,1 \text{ } \mu\text{m}$ ).

Z naměřených hodnot výšek píku byla spočítána  $S_r$ , která činí 1,36 % pro CRFE a 0,68 % pro GCE, výška píku se tedy nemění ani při opakovaných měřeních a elektrodu není mezi měřeními zapotřebí čistit.



**Obr. 6** Opakované voltamogramy cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  měřené metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.



**Obr. 7** Opakované voltamogramy cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  měřené metodou DPV na GCE v prostředí BR pufr o pH 7 – methanol (9:1). Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.

### 3.1.3 Kalibrační závislost cymoxanilu

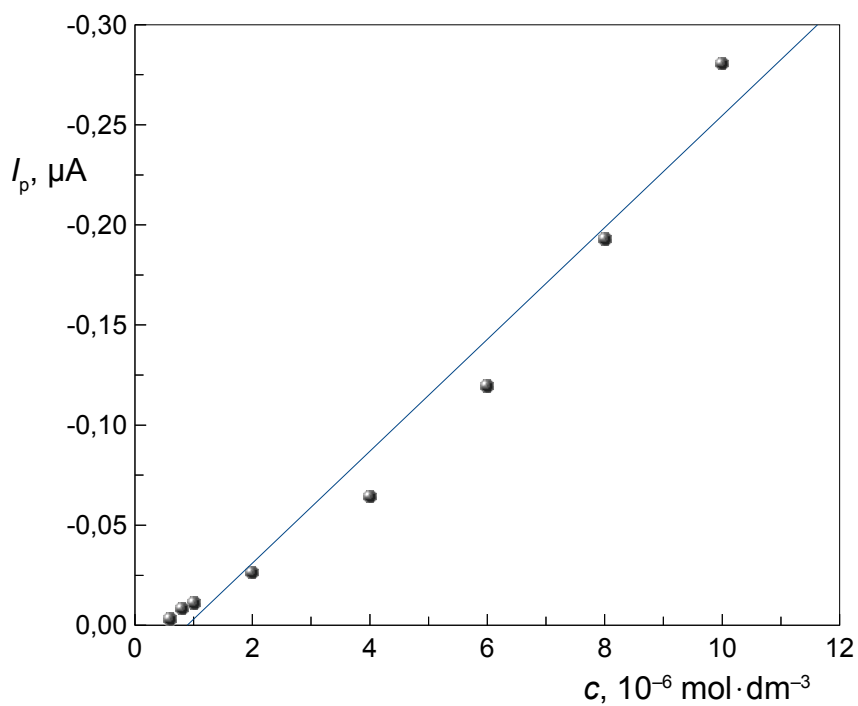
Optimální podmínky zjištěné z proměření pH závislosti a opakovatelnosti měření cymoxanilu byly využity k proměření kalibrační křivky. Kalibrační závislosti cymoxanilu byly proměřeny metodou DPV v rozsahu koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CFRE a v rozsahu  $1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na GCE elektrodě. U roztoků stanovované látky s nižší koncentrací již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit.

Na obr. 8 a 9 jsou souhrnně znázorněny kalibrační přímky v celém měřeném rozsahu. Parametry kalibračních přímek pro stanovení cymoxanilu katodickou DPV na dvou elektrodách shrnuje tab. 2. Voltametrické křivky jsou uvedeny na obr. 10 a 11.

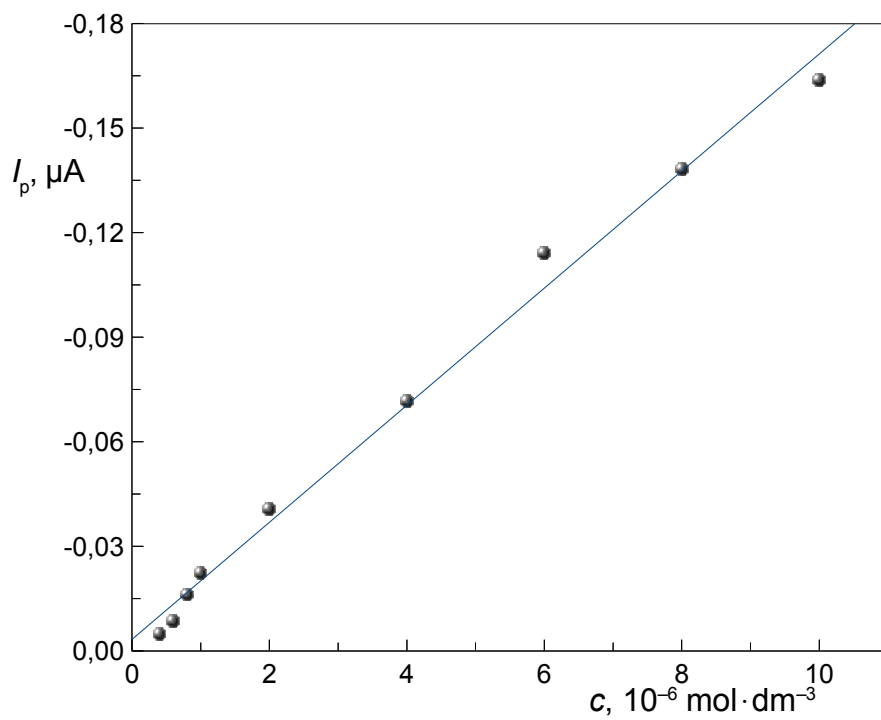
Naměřené závislosti se od sebe výrazně neliší. Ze směrnic kalibračních přímek je zřejmé, že pro stanovení cymoxanilu je citlivější metoda DPV s CFRE jako pracovní elektrodou. Meze stanovitelnosti, dosažitelné na obou elektrodách, byly srovnatelné. Z hodnot korelačních koeficientů je patrné, že měření na CFRE je ve srovnání s GCE elektrodou méně přesné. Pro další měření byla jako zajímavější elektrodový materiál zvolena CFRE.

**Tab. 2** Parametry kalibračních přímek pro stanovení cymoxanilu metodou DPV v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1) na CFRE a v prostředí BR pufr o pH 7 – methanol (9:1) na GCE.

elektroda	koncentrační rozsah $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	směrnice $\mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$	úsek nA	$R^2$	$L_Q$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
CFRE	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7}$	$-0,279 \cdot 10^5$	27,9	0,9715	$5,9 \cdot 10^{-7}$
GCE	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-7}$	$-0,168 \cdot 10^5$	- 3,30	0,9921	$5,6 \cdot 10^{-7}$

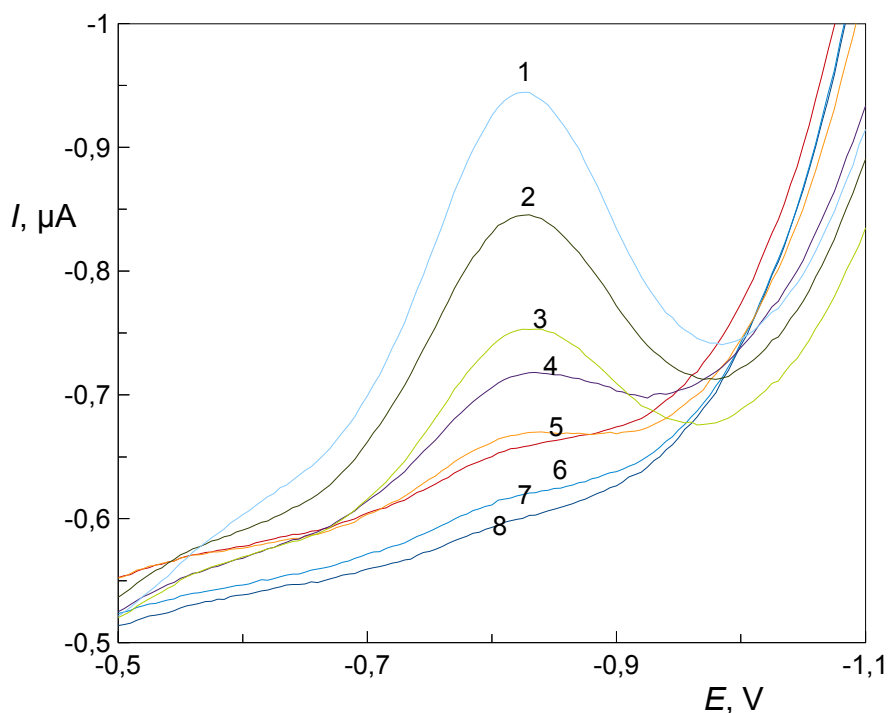


**Obr. 8** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci cymoxanilu v roztoku (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1)

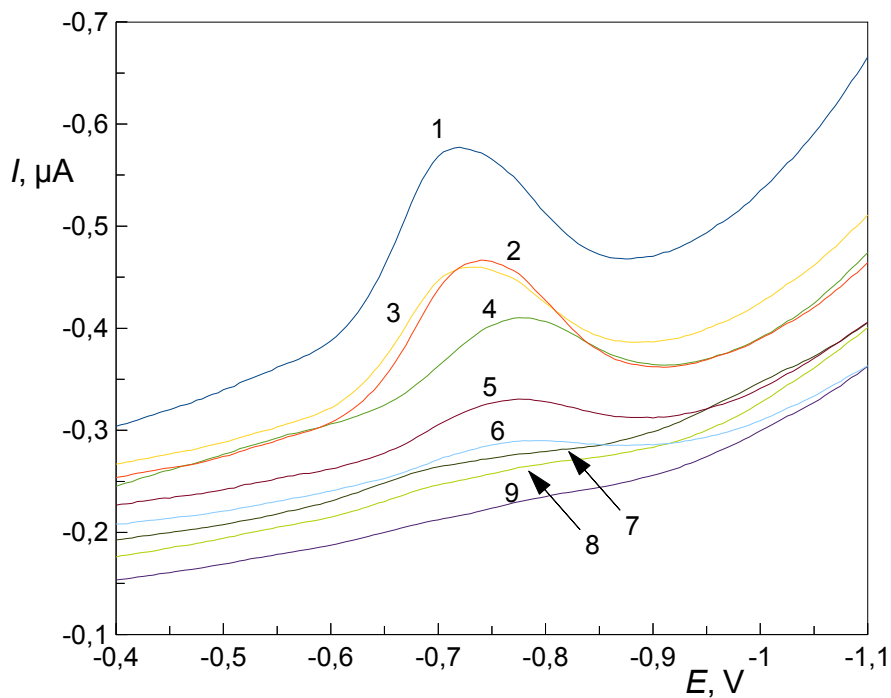


**Obr. 9** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci cymoxanilu v roztoku (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na GCE v prostředí BR pufr o pH 7 – methanol (9:1)





**Obr. 10** Katodické voltamogramy cymoxanilu měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Koncentrace cymoxanilu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7) a  $6 \cdot 10^{-7}$  (8)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



**Obr. 11** Katodické voltamogramy cymoxanilu měřené technikou DPV na GCE v prostředí BR pufr o pH 7 – methanol (9:1). Koncentrace cymoxanilu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7),  $6 \cdot 10^{-7}$  (8) a  $4 \cdot 10^{-7}$  (9)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

### 3.1.4 Kalibrační závislost cymoxanilu s přidavkem famoxadonu

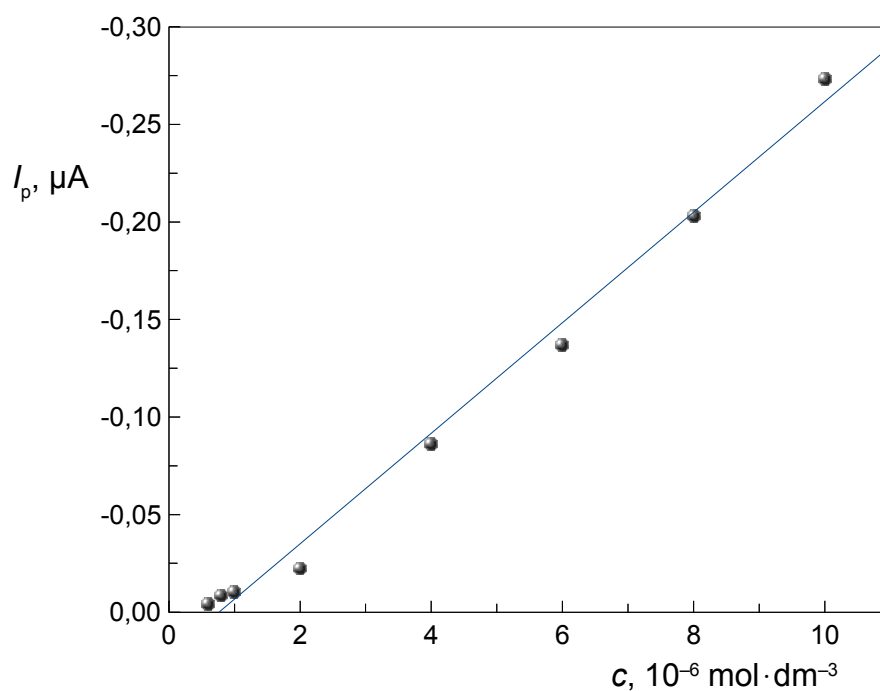
Kalibrační závislost cymoxanilu s přidavkem famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  byla proměřena metodou DPV v rozsahu koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CFRE elektrodě. U roztoků stanovované látky s nižší koncentrací již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufru o optimálním pH pro danou elektrodu, tedy pH 4. Cílem měření bylo zjistit, jak se CFRE elektroda chová v roztoku s více analyty a zdali přidáný famoxadon o příslušné koncentraci má vliv na měření cymoxanilu.

Parametry kalibrační závislosti jsou uvedeny v tab. 3. Na obr. 12 je zobrazena kalibrační závislost vyhodnocená z výšek píků v celém měřeném koncentračním rozmezí a na obr. 13 jsou uvedeny voltametrické křivky.

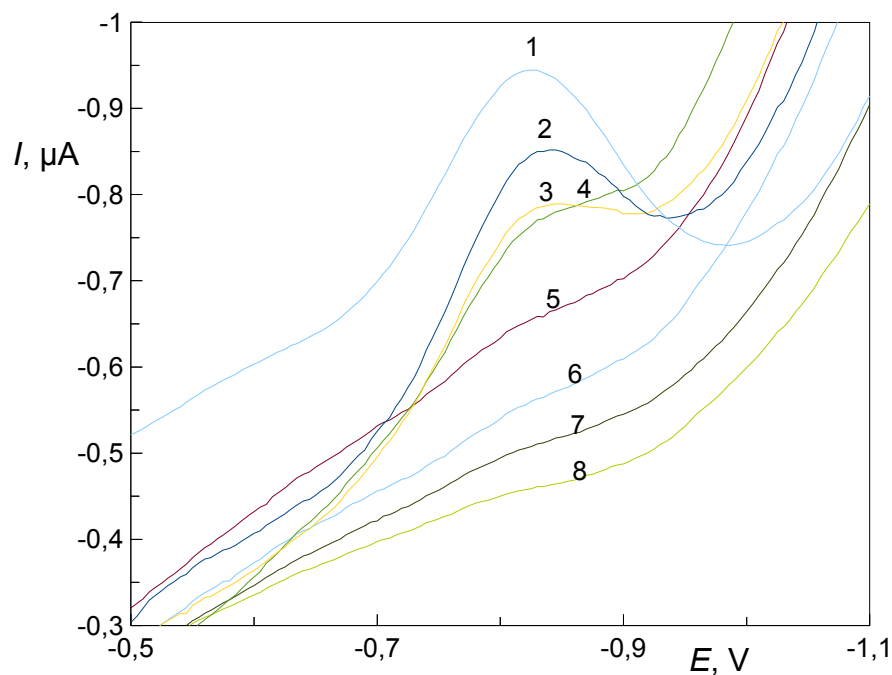
Porovnáním získaných hodnot s výsledky získanými bez přítomnosti famoxadonu (tab. 2) bylo zjištěno, že přidavek famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  nemá žádný vliv na měření v uvedeném rozsahu koncentrací.

**Tab. 3** Parametry kalibrační přímky pro stanovení cymoxanilu s přidavkem famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1) metodou DPV na CFRE

elektroda	koncentrační rozsah $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	směrnice $\mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$	úsek $\mu\text{A}$	$R^2$	$L_Q$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
CFRE	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7}$	$-0,283 \cdot 10^5$	0,0216	0,9918	$6,8 \cdot 10^{-7}$



**Obr. 12** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci cymoxanilu v roztoku s přidavkem famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1)



**Obr. 13** Katodické voltamogramy cymoxanilu s přidavkem famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Koncentrace cymoxanilu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7) a  $6 \cdot 10^{-7}$  (8)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

## 3.2 Famoxadon

### 3.2.1 Vliv pH na voltametrické stanovení famoxadonu

V této kapitole jsou shrnuty poznatky pozorování vlivu pH na voltametrické chování famoxadonu, sledované na CFRE ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), GCE ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a CPE ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) technikou DPV v oxidační oblasti potenciálu. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufr – methanol (9:1) v rozmezí jednotek pH 2 až 12. V oblasti kladných potenciálů látka vykazovala pouze jeden pík.

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro oxidaci famoxadonu sledované na CFRE jsou uvedeny na obr. 14. a závislosti potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obr. 15. Závislost polohy píku na pH lze vyjádřit rovnicí:

$$E_p (\text{mV}) = -58,7 \text{ pH} + 1004,3 \quad (\text{koeficient korelace } 0,9952)$$

Obdobně jsou voltametrické křivky pro oxidaci famoxadonu sledované na GCE uvedeny na obr. 16. a závislosti potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obr. 17. Závislost polohy píku na pH lze vyjádřit rovnicí:

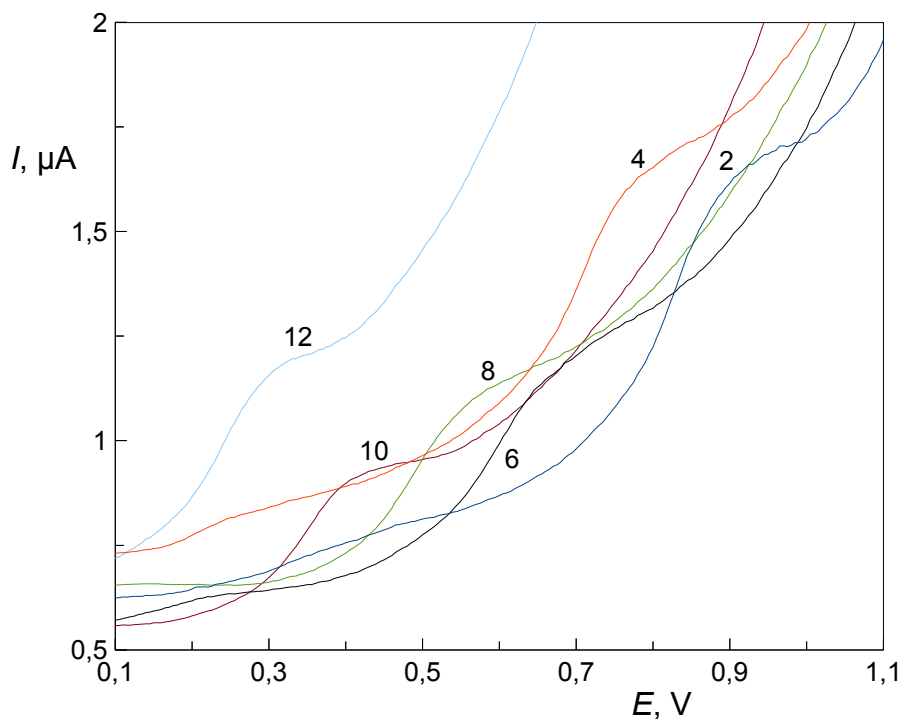
$$E_p (\text{mV}) = -55,8 \text{ pH} + 965,5 \quad (\text{koeficient korelace } 0,9956)$$

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro oxidaci famoxadonu sledované na CPE jsou uvedeny na obr. 18. a závislosti potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obr. 19. Závislost polohy píku na pH lze vyjádřit rovnicí:

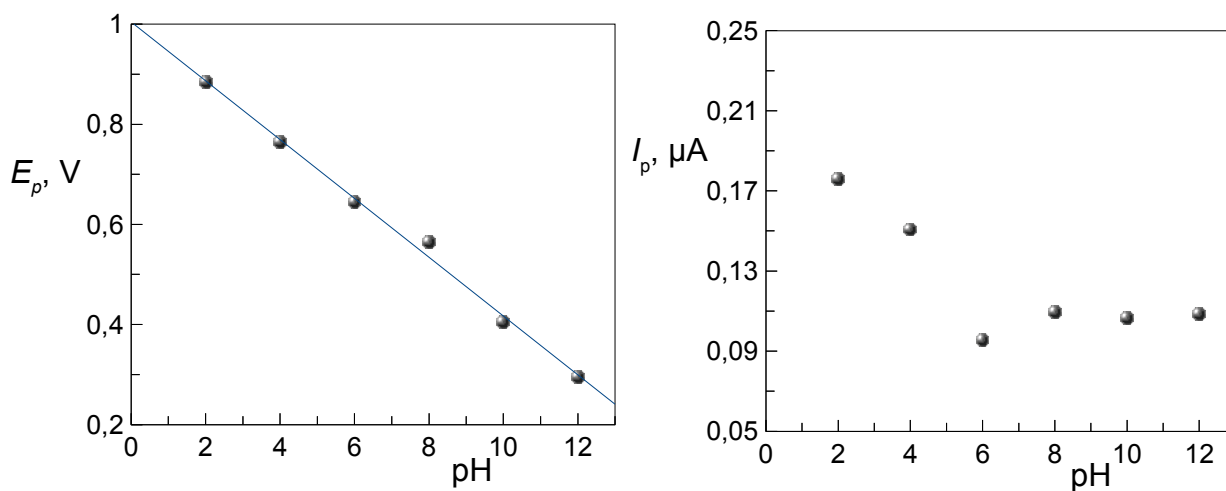
$$E_p (\text{mV}) = -59,0 \text{ pH} + 961,3 \quad (\text{koeficient korelace } 0,9838)$$

Jako optimální pH v anodické oblasti sledované na GCE bylo zvoleno pH 4, na CPE bylo zvoleno pH 2, protože při těchto pH cymoxanil poskytuje vysoké signály a zároveň signály leží v dostatečné vzdálenosti od konce potenciálového okna. Výška píku při měření na GCE s rostoucím pH klesá v rozmezí od pH 4 do pH 10 (viz obr. 16), při vyšším pH nebyl naměřený žádný pík pro oxidaci famoxadonu. Při měření famoxadonu na CPE výška píku klesá v rozmezí jednotek pH 2 až 12. Při měření famoxadonu na GCE bylo pozadí o 2 řády vyšší než při měření na CPE.

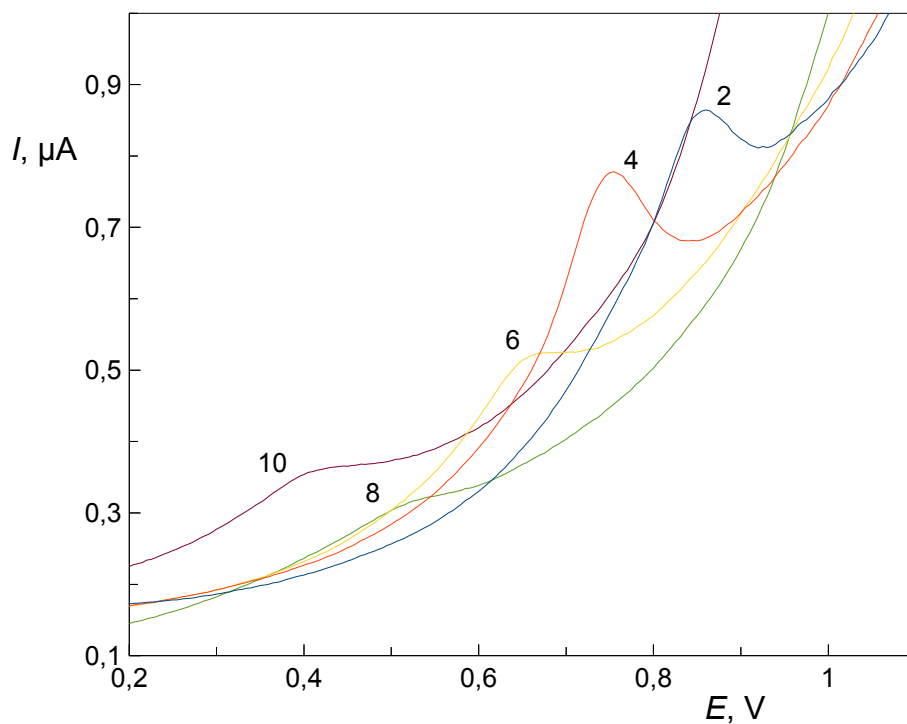
Optimální pH na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) pro stanovení famoxadonu o  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  nebylo zvoleno z důvodu celkově malé výšky píků v celém studovaném rozmezí pH.



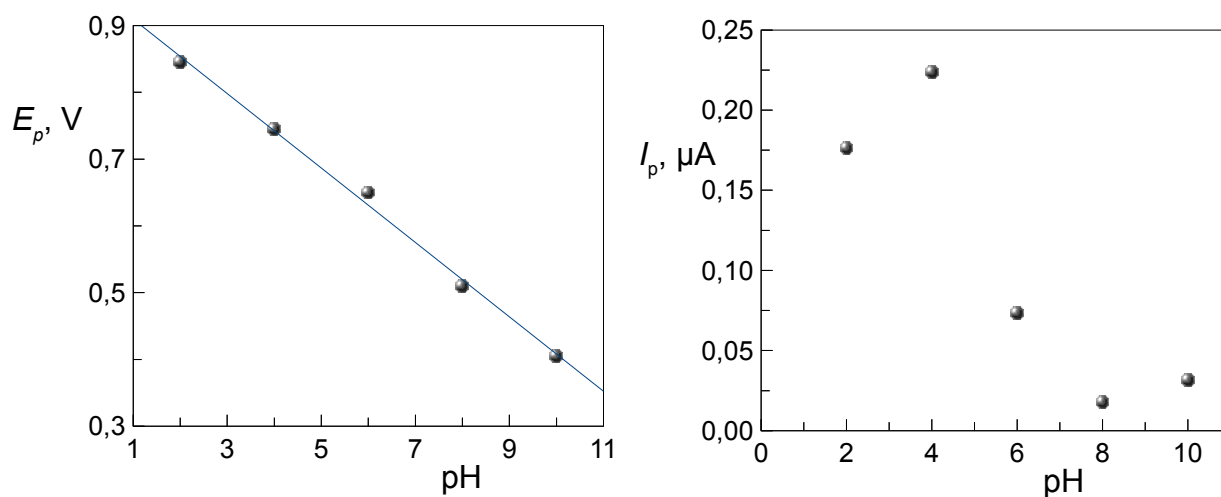
**Obr. 14** Anodické voltamogramy famoxadonu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 2 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



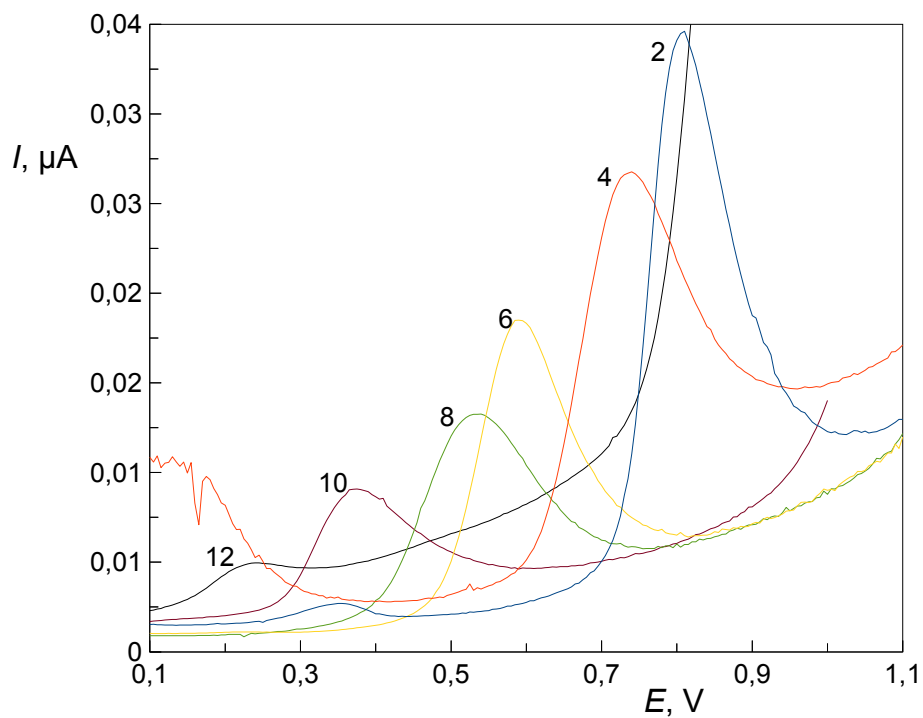
**Obr. 15** Závislost potenciálu piku  $E_p$  a výšky piku  $I_p$  famoxadonu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH roztoku v anodické oblasti. Měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).



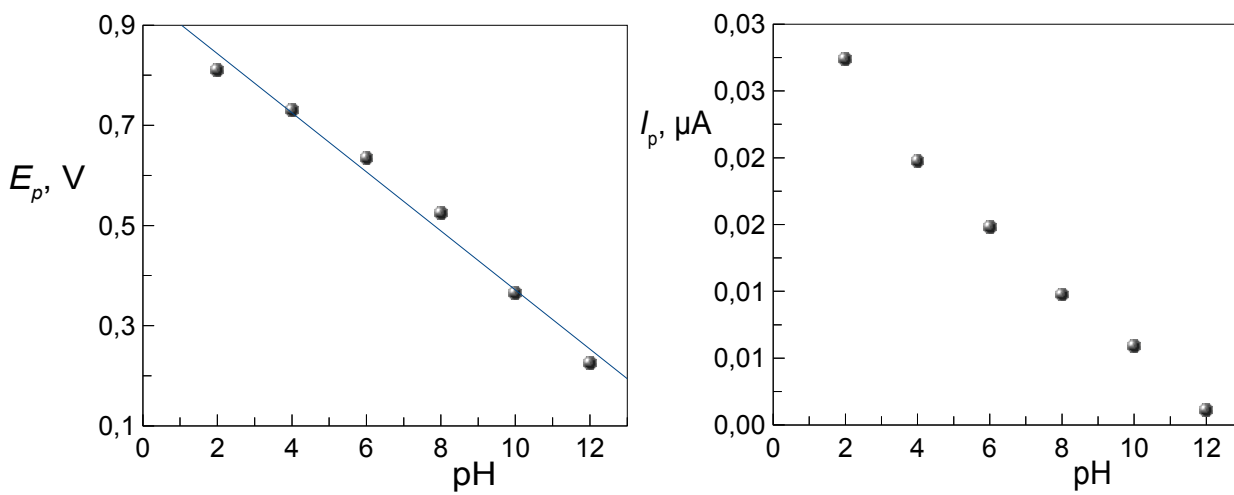
**Obr. 16** Anodické voltamogramy famoxadonu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na GCE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 2 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



**Obr. 17** Závislost potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  famoxadonu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH roztoku v anodické oblasti. Měřeno metodou DPV na GCE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).



**Obr. 18** Anodické voltamogramy famoxadonu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měřené technikou DPV na CPE v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH v rozmezí 2 až 12; čísla v grafu odpovídají danému pH.



**Obr. 19** Závislost potenciálu píku  $E_p$  a výšky píku  $I_p$  famoxadonu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH roztoku v anodické oblasti. Měřeno metodou DPV na CPE v prostředí BR pufr – methanol (9:1).

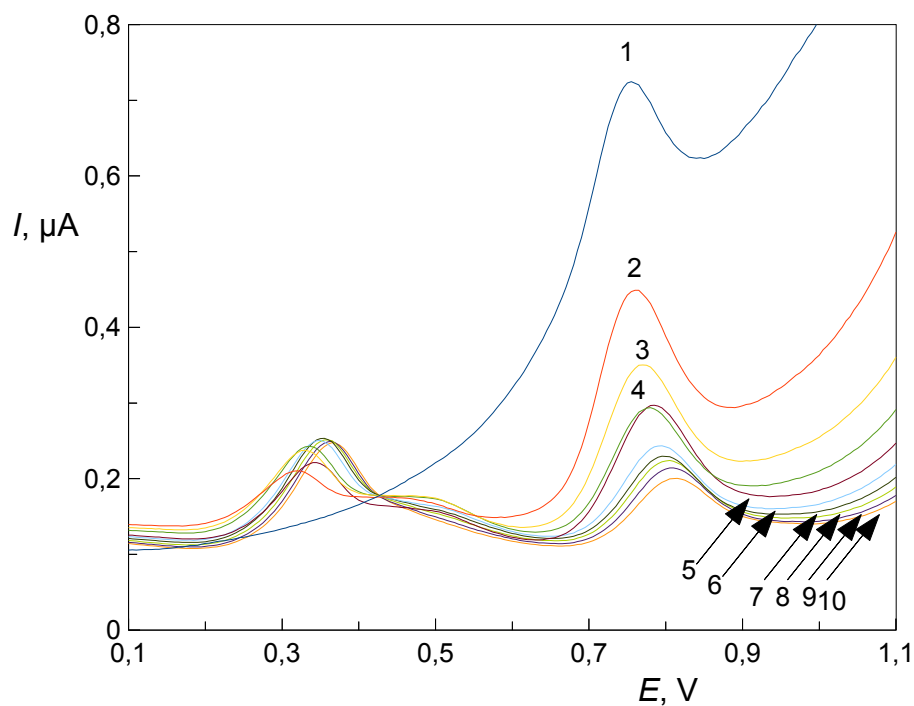
### 3.2.2 Opakovatelnost měření

Pro zjištění, jak se elektroda chová při opakovaném měření v roztoku famoxadonu na neobnoveném a obnoveném povrchu GCE, bylo metodou DPV v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o pH 4 změřeno deset křivek při koncentraci famoxadonu  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  s obnovením povrchu elektrody jen před prvním měřením (obr. 20) a s obnovením před každým měřením (obr. 21). Vyleštění elektrody bylo provedeno na podložce s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

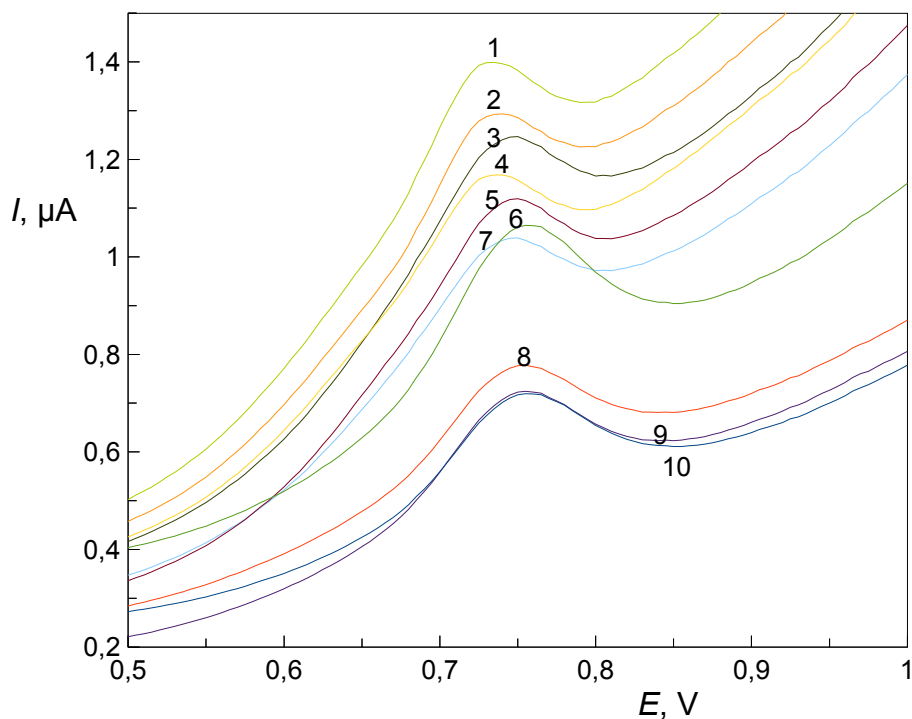
Obdobným způsobem byla změřena opakovatelnost měření pro oxidaci famoxadonu na CPE v roztoku o pH 2 a koncentraci famoxadonu  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Obnovení povrchu elektrody bylo provedeno před každým měřením uříznutím malé části měřicího konce elektrody (obr. 22).

Po prvním měření na neobnoveném povrchu GCE je pouze jeden pík, odpovídající oxidaci famoxadonu. S rostoucím počtem měření na neobnoveném povrchu GCE výška píku klesá a naopak roste výška píku produktu oxidační reakce ( $E_p$  okolo 320 mV). V případě měření na obnovovaném povrchu GCE výška píku téměř neklesá, její  $S_r$  činí 3,51 %. Výška píku famoxadonu naměřená na CPE s rostoucím počtem měření taktéž téměř neklesá,  $S_r$  pro získané hodnoty činí 8,27 %.

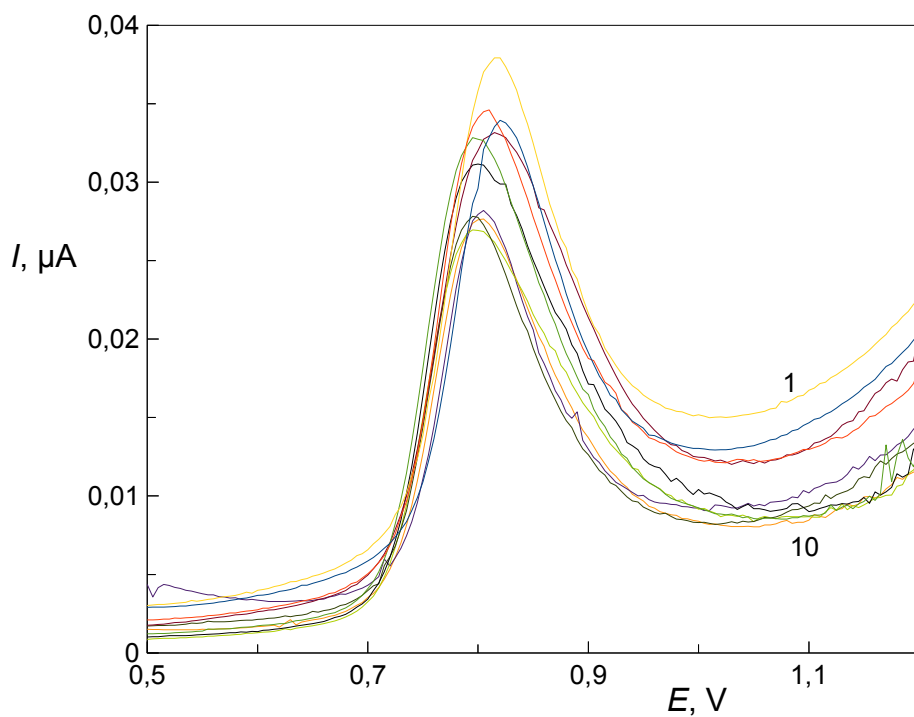




**Obr. 20** Opakované voltamogramy famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  měřené metodou DPV na neobnoveném povrchu GCE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.



**Obr. 21** Opakované voltamogramy famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  měřené metodou DPV na obnoveném povrchu GCE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.



**Obr. 22** Opakované voltamogramy famoxadonu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  měřené metodou DPV na obnoveném povrchu CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1). Číslo měření odpovídající dané křivce je uvedeno na obrázku.

### 3.2.3 Kalibrační závislost famoxadonu

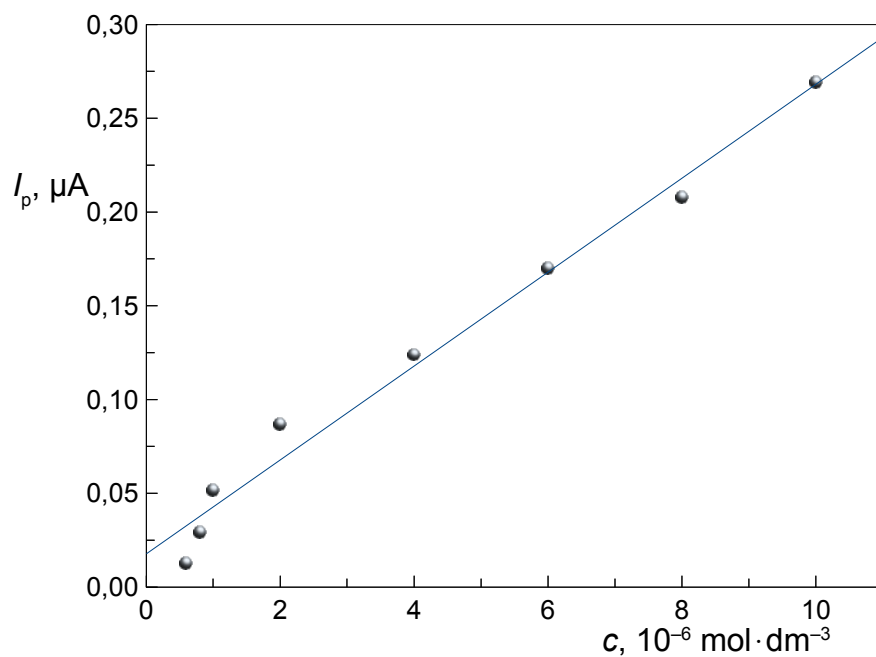
Optimální podmínky zjištěné z proměření pH závislosti a opakovatelnosti měření cymoxanilu byly využity k proměření kalibrační křivky. Kalibrační závislosti famoxadonu byly proměřeny metodou DPV v rozsahu koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na GCE a  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CPE elektrodě. U roztoků stanovované látky s nižší koncentrací již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufru o optimálním pH pro danou elektrodu, tedy pH 4 pro GCE a pH 2 pro CPE.

Na obr. 23 a 24 jsou souhrnně znázorněny kalibrační přímky v celém měřeném rozsahu. Parametry kalibračních přímek pro stanovení famoxadonu anodickou DPV na obou elektrodách shrnuje tab. 4. Voltametrické křivky jsou uvedeny na obr. 25 a 26.

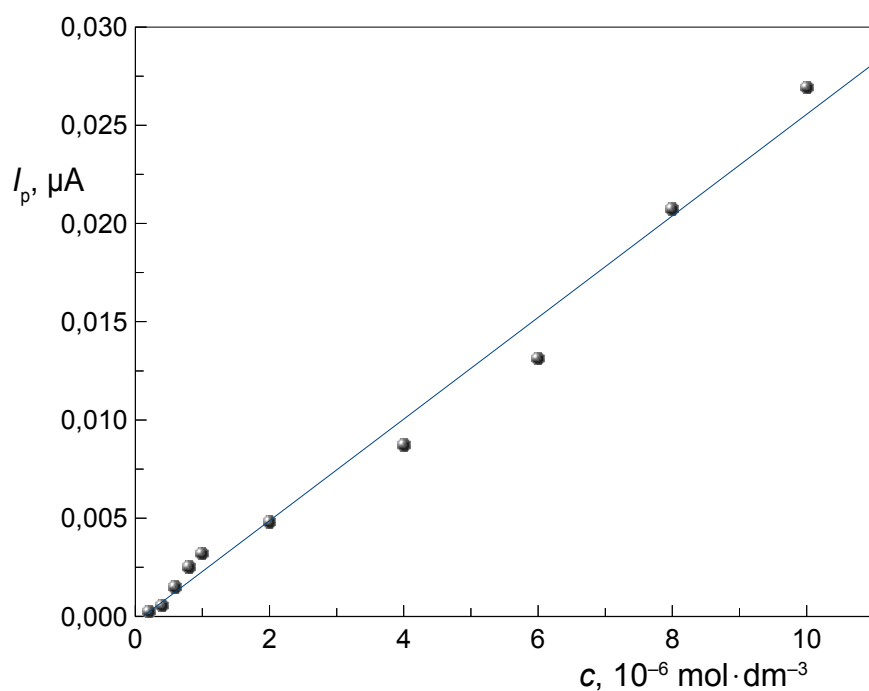
Nejnižší meze stanovitelnosti bylo dosaženo při měření s CPE elektrodou. Z hodnot korelačních koeficientů je patrné, že měření na GCE je ve srovnání s CPE elektrodou méně přesná. Pro další měření byla zvolena CPE elektroda z důvodu lepších výsledků, které poskytly daná měření.

**Tab. 4** Parametry kalibračních přímek pro stanovení famoxadonu metodou DPV v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1) na GCE a v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1) na CPE.

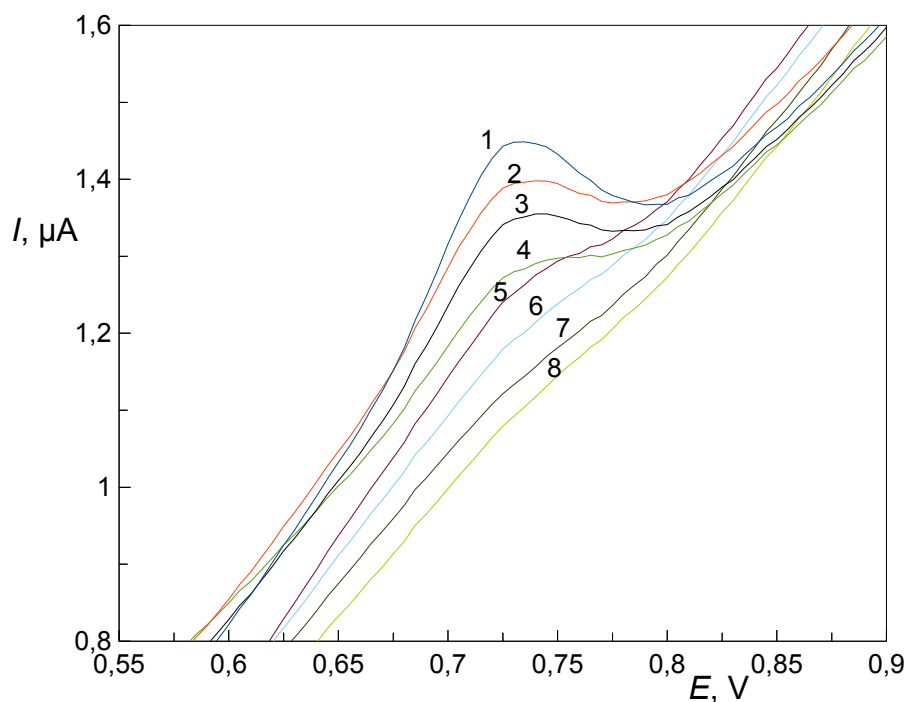
elektroda	koncentrační rozsah $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Směrnice $\mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$	Úsek nA	$R^2$	$L_Q$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
GCE	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7}$	$0,250 \cdot 10^5$	$0,0177 \cdot 10^3$	0,9819	$6,3 \cdot 10^{-7}$
CPE	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7}$	$2,5870 \cdot 10^3$	$-0,3060$	0,9875	$1,4 \cdot 10^{-7}$



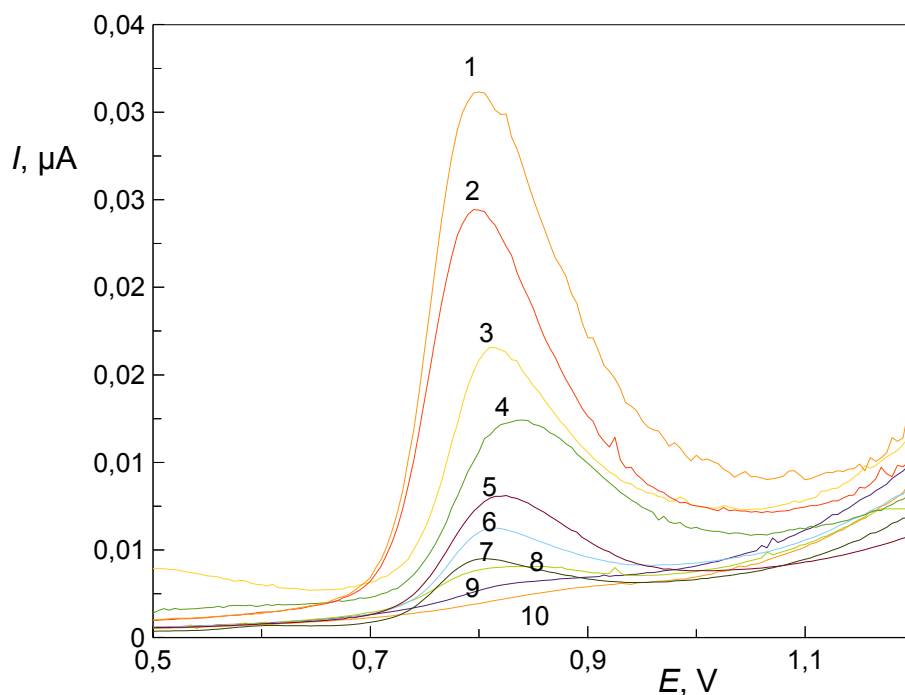
**Obr. 23** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci famoxadonu v roztoku (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na GCE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1)



**Obr. 24** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci famoxadonu v roztoku (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1)



**Obr. 25** Anodické voltamogramy famoxadonu měřené technikou DPV na GCE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Koncentrace famoxadonu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7) a  $6 \cdot 10^{-7}$  (8)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



**Obr. 26** Anodické voltamogramy famoxadonu měřené technikou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1). Koncentrace famoxadonu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7),  $6 \cdot 10^{-7}$  (8),  $4 \cdot 10^{-7}$  (9) a  $2 \cdot 10^{-7}$  (10)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

### 3.2.4 Kalibrační závislost famoxadonu s přidavkem cymoxanilu

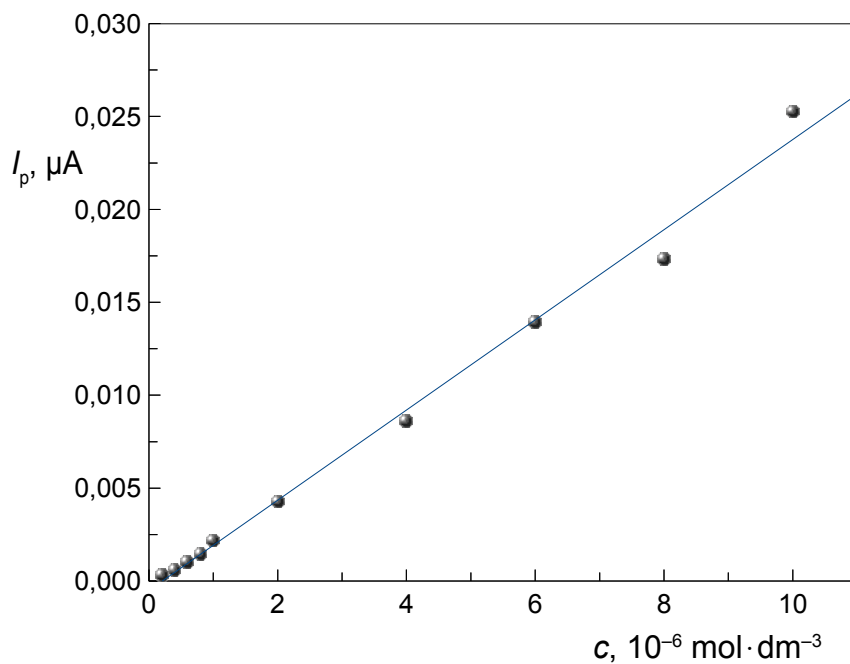
Kalibrační závislosti famoxadonu s přidavkem cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  byla proměřena metodou DPV v rozsahu koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CPE elektrodě. U roztoků stanovované látky s nižší koncentrací již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufru o optimálním pH pro danou elektrodu, tedy pH 2. Cílem měření bylo zjistit, jak se CPE elektroda chová v roztoku s více analyty a zdali přidáný famoxadon o příslušné koncentraci má vliv na měření famoxadonu.

Parametry kalibrační závislosti jsou uvedeny v tab. 5. Na obr. 27 je zobrazena kalibrační závislost vyhodnocená z výšek píků v celém měřeném koncentračním rozmezí a na obr. 28 jsou uvedeny voltametrické křivky.

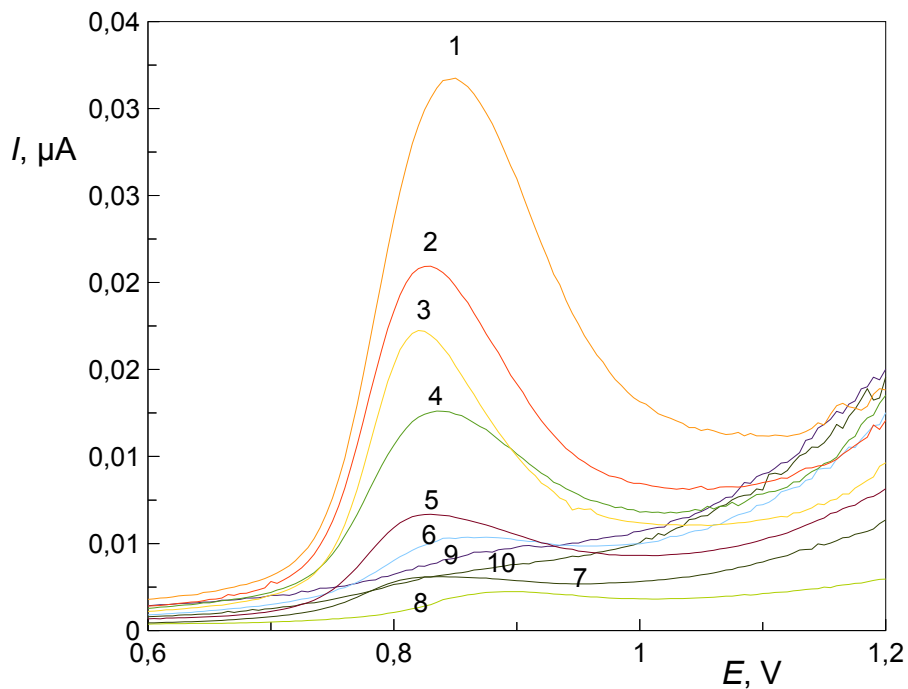
Porovnáním získaných hodnot s výsledky získanými bez přítomnosti cymoxanilu (tab. 4) bylo zjištěno, že přidavek cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  nemá žádný vliv na měření v uvedeném rozsahu koncentrací.

**Tab. 5** Parametry kalibrační přímky pro stanovení famoxadonu s přidavkem cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1) metodou DPV na CPE

elektroda	koncentrační rozsah $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	směrnice $\text{nA} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$	úsek nA	$R^2$	$L_Q$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
CPE	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7}$	$2,4257 \cdot 10^9$	$-0,5055$	0,9922	$2,8 \cdot 10^{-7}$



**Obr. 27** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci famoxadonu v roztoku s přidavkem cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1)



**Obr. 28** Anodické voltamogramy famoxadonu s přidavkem cymoxanilu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , měřené technikou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1). Koncentrace famoxadonu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7),  $6 \cdot 10^{-7}$  (8),  $4 \cdot 10^{-7}$  (9) a  $2 \cdot 10^{-7}$  (10)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

### 3.3 Modelové vzorky

#### 3.3.1 Stanovení cymoxanilu a famoxadonu v říční vodě

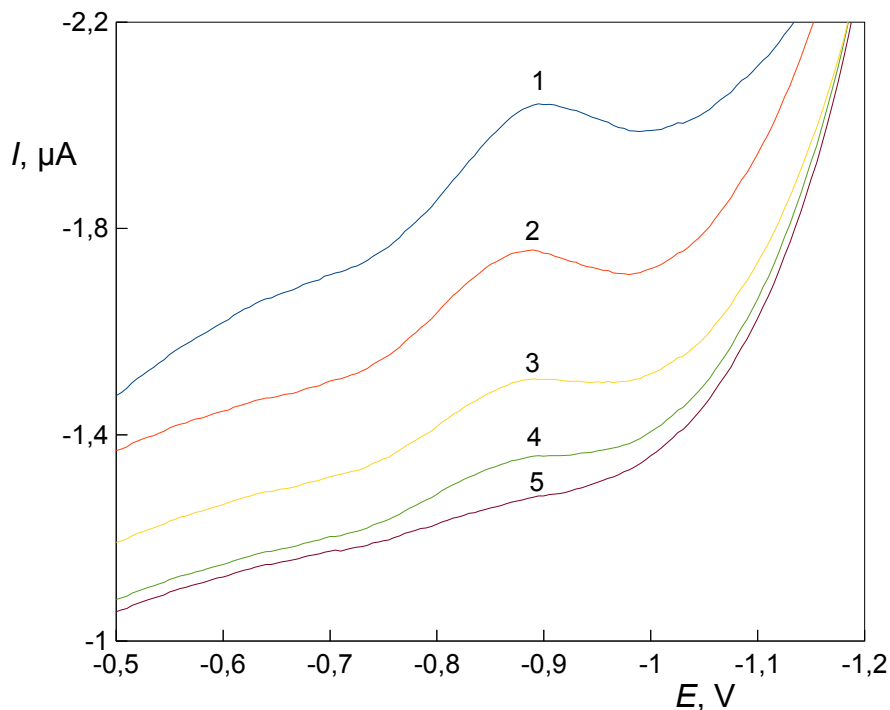
Kalibrační závislosti cymoxanilu a famoxadonu v říční vodě byly proměřeny metodou DPV v rozsahu koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CFRE pro cymoxanil a  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CPE elektrodě pro famoxadon. U roztoků stanovované látky s nižší koncentrací již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit. Měření bylo prováděno v říční vodě s roztokem BR pufru o optimálním pH pro danou elektrodu, tedy pH 4 pro CFRE v redukční oblasti potenciálu a pH 2 pro CPE v oxidační oblasti potenciálů.

Parametry kalibrační závislosti pro cymoxanil a famoxadon jsou uvedeny v tab. 6. Na obr. 29 a 30 jsou uvedeny voltametrické křivky a na obr. 31 a 32 jsou zobrazeny kalibrační závislosti vyhodnocené z výšek píků v celém měřeném koncentračním rozmezí. V této matici bylo dosaženo o půl řádů vyšších mezí stanovitelnosti, než je tomu u vzorků připravených v destilované vodě. Horší meze stanovitelnosti můžou být způsobeny složením matrice říční vody.

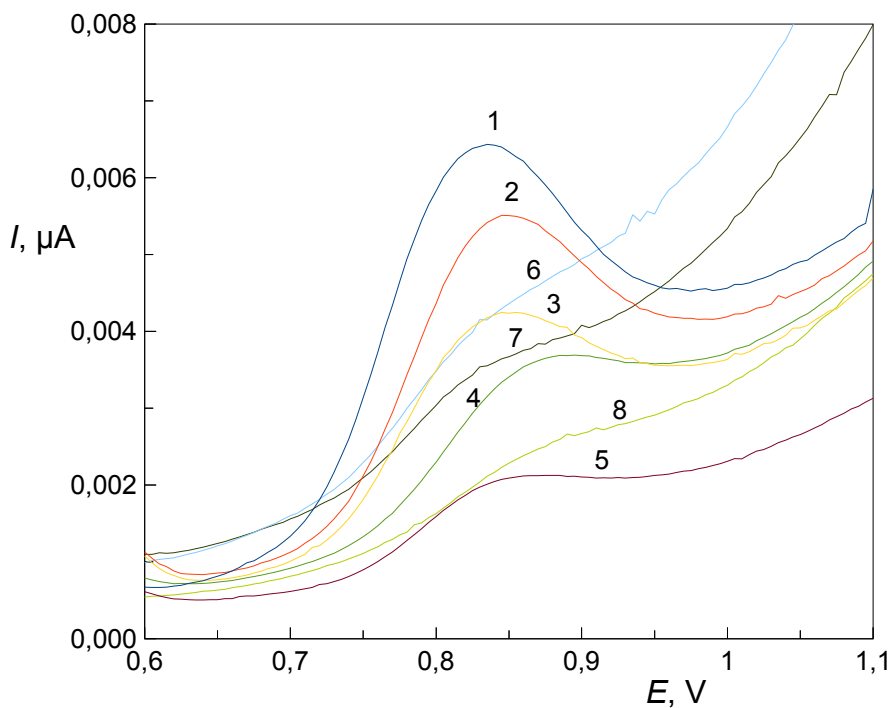
**Tab. 6** Parametry kalibrační přímky pro stanovení cymoxanilu v říční vodě metodou DPV v prostředí BR pufr o pH 4 – říční voda (1:9) na CFRE a stanovení famoxadonu v říční vodě metodou DPV v prostředí BR pufr o pH 2 – říční voda (1:9) na CPE

elektroda	analyt	koncentrační rozsah $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	směrnice $\mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$	úsek $\mu\text{A}$	$R^2$	$L_Q$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
CFRE	cymoxanil	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$	$-0,0159 \cdot 10^6$	0,0197	0,9963	$1,3 \cdot 10^{-6}$
CPE	famoxadon	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7}$	$0,3578 \cdot 10^9$	-0,0242	0,9888	$4,9 \cdot 10^{-7}$

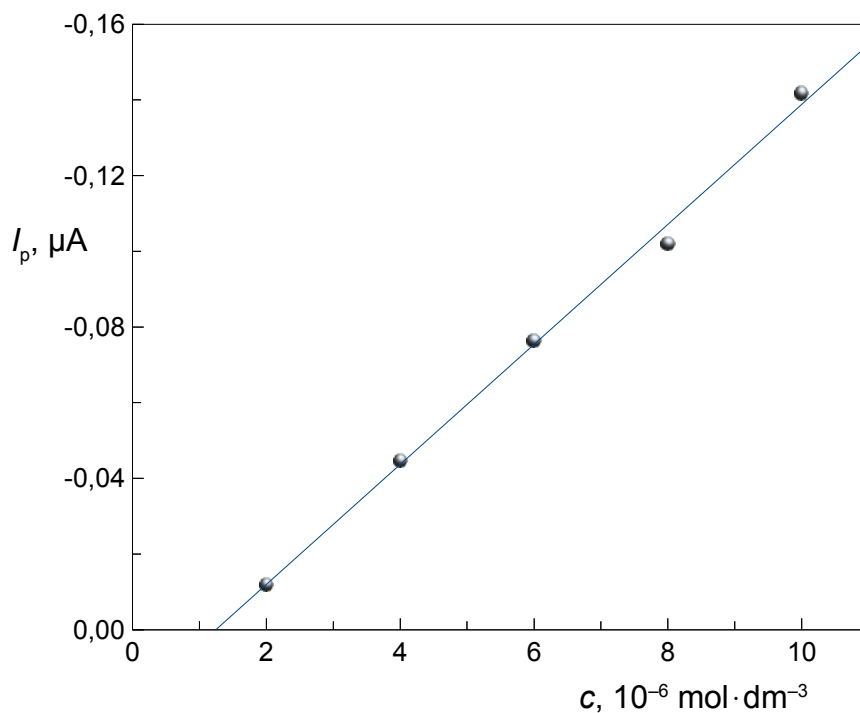




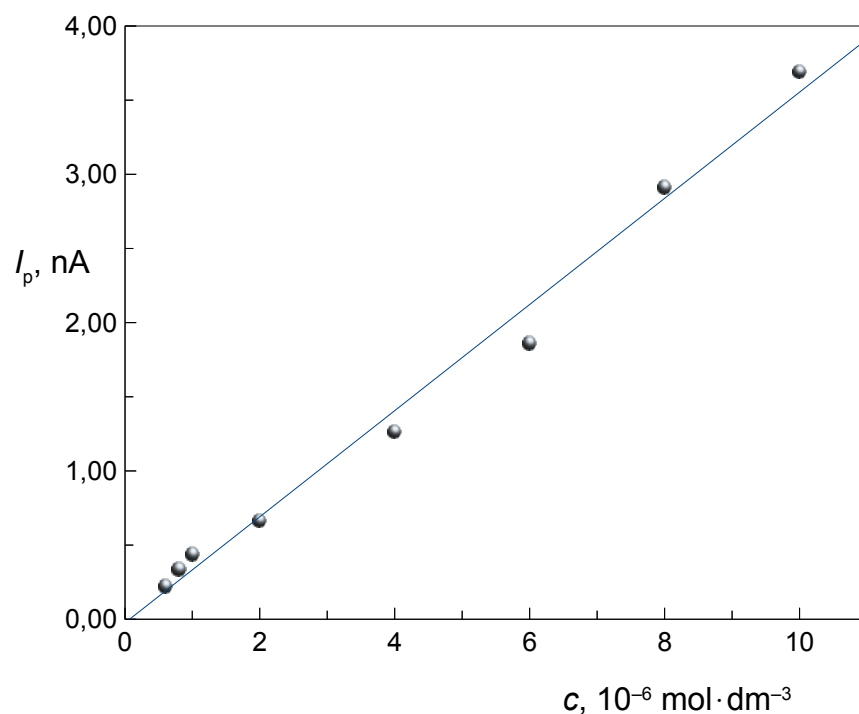
**Obr. 29** Katodické voltamogramy cymoxanilu v říční vodě měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – říční voda (1:9). Koncentrace cymoxanilu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4) a  $2 \cdot 10^{-6}$  (5)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



**Obr. 30** Anodické voltamogramy famoxadonu v říční vodě měřené technikou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – říční voda (1:9). Koncentrace famoxadonu  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6),  $8 \cdot 10^{-7}$  (7) a  $6 \cdot 10^{-7}$  (8)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



**Obr. 31** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci cymoxanilu v říční vodě (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – říční voda (1:9)



**Obr. 32** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci famoxadonu v říční voda (koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), měřeno metodou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – říční voda (1:9)

### 3.3.2 Stanovení cymoxanulu a famoxadonu v půdě

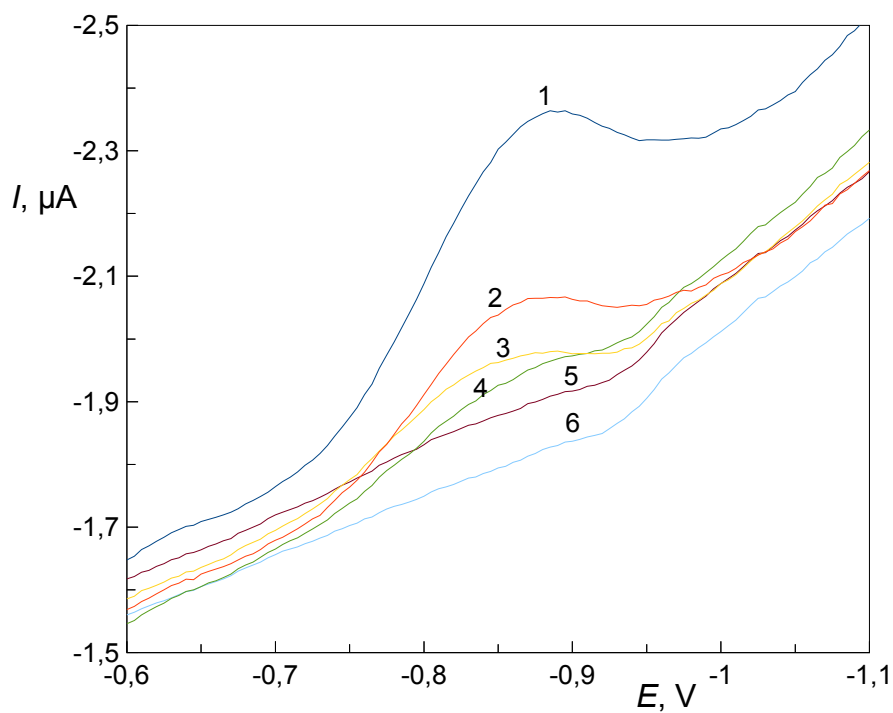
Před měřením kalibrační závislosti cymoxanilu a famoxadonu v půdě, byla nejdříve změřena metodou DPV výtěžnost měření při koncentraci cymoxanilu  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a famoxadonu  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Výtěžnost měření pro cymoxanil činí 83% a pro famoxadon 67%. Uvedené nižší výtěžnosti mohou být zatíženy chybou, která mohla nastat při vymývání půdy acetonem nebo mohlo dojít k částečnému odpaření vzorku při odpařování.

Kalibrační závislosti cymoxanilu a famoxadonu v půdě byly proměřeny metodou DPV v rozsahu koncentrací  $2 - 0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  na CFRE pro cymoxanil a  $1 - 0,04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  na CPE elektrodě pro famoxadon. U roztoků stanovované látky s nižší koncentrací již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit. Měření bylo prováděno v prostředí BR pufr – methanol (9:1) o optimálním pH pro danou elektrodu, tedy pH 4 pro CFRE v redukční oblasti potenciálu a pH 2 pro CPE v oxidační oblasti potenciálu.

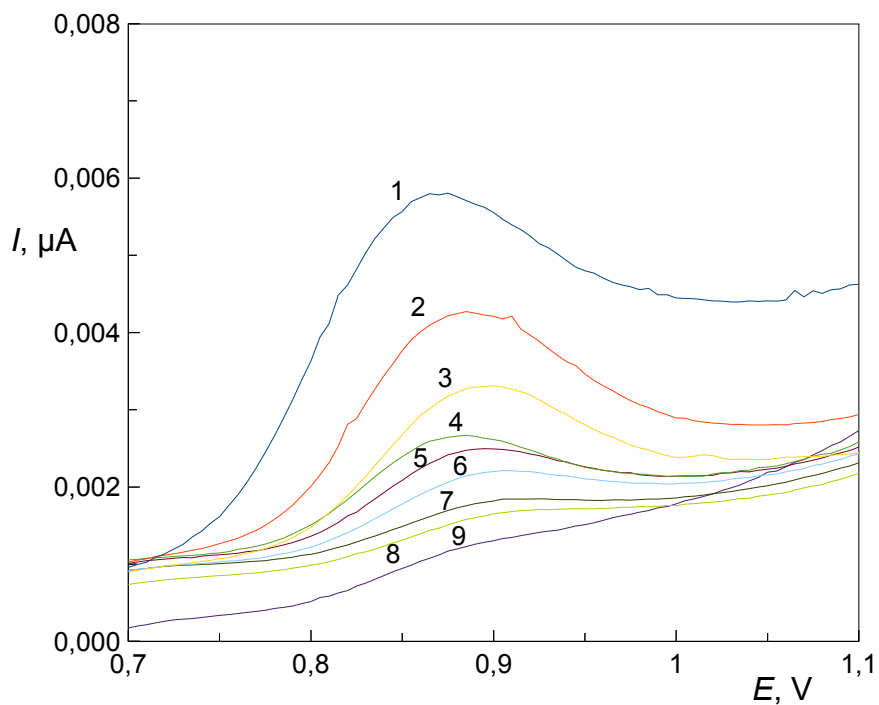
Parametry kalibrační závislosti pro cymoxanil a famoxadon jsou uvedeny v tab. 7. Na obr. 33 a 34 jsou uvedeny voltametrické křivky a na obr. 35 a 36 jsou zobrazeny kalibrační závislosti vyhodnocené z výšek píků v celém měřeném koncentračním rozmezí. Horší meze stanovitelnosti můžou být způsobeny složením matrice půdy a nižší výtěžnosti měření.

**Tab. 7** Parametry kalibrační přímky pro stanovení cymoxanilu v půdě metodou DPV v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1) na CFRE a stanovení famoxadonu v půdě metodou DPV v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1) na CPE

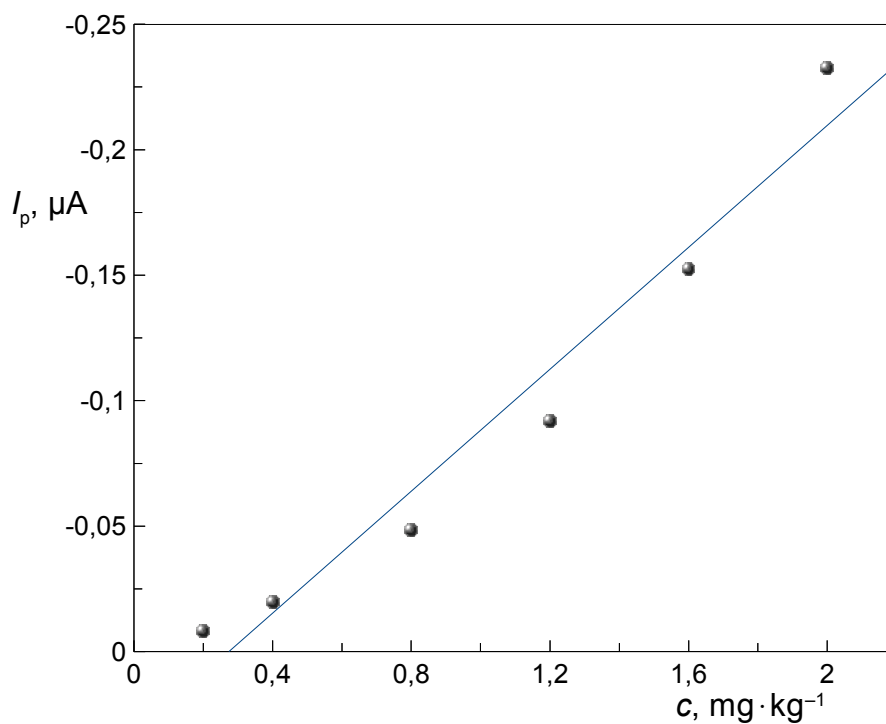
elektroda	analyt	koncentrační rozsah $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	směrnice $\mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	úsek $\mu\text{A}$	$R^2$	$L_Q$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
CFRE	cymoxanil	2 – 0,2	$-0,1215 \cdot 10^6$	0,0334	0,9580	0,3
CPE	famoxadon	1 – 0,04	$2,9672 \cdot 10^9$	0,0764	0,9847	0,03



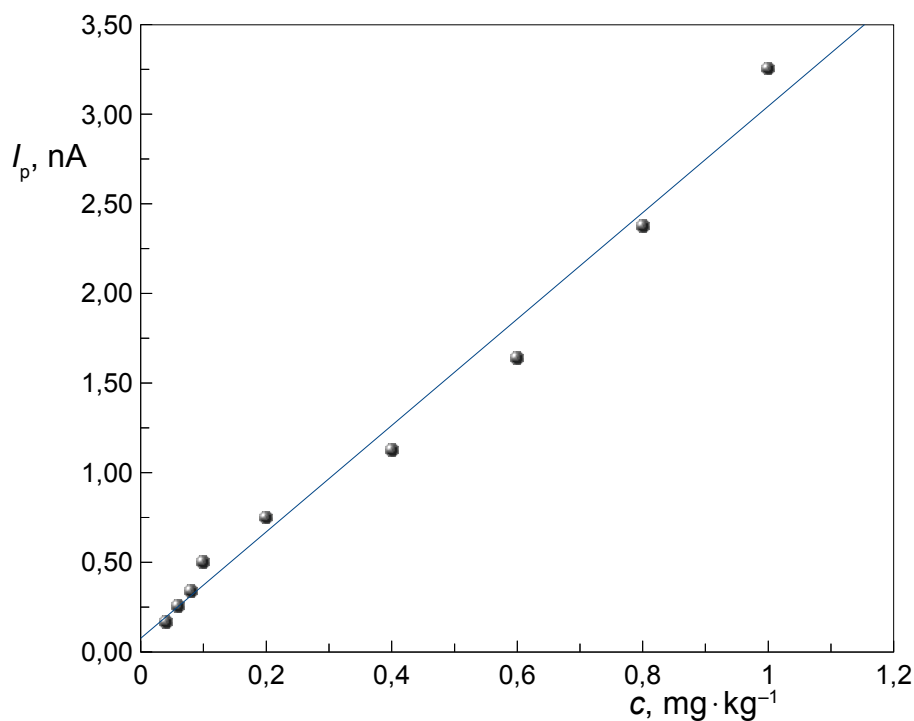
**Obr. 33** Katodické voltamogramy cymoxanilu v půdě měřené technikou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1). Koncentrace cymoxanilu 2 (1), 1,6 (2), 1,2 (3), 0,8 (4), 0,4 (5) a 0,2 (6)  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$



**Obr. 34** Anodické voltamogramy famoxadonu v půdě měřené technikou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1). Koncentrace famoxadonu 1 (1), 0,8 (2), 0,6 (3), 0,4 (4), 0,2 (5), 0,1 (6), 0,08 (7), 0,06 (8) a 0,04 (9)  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$



**Obr. 35** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci cymoxanilu v půdě (koncentrační rozmezí  $2 - 0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), měřeno metodou DPV na CFRE v prostředí BR pufr o pH 4 – methanol (9:1)



**Obr. 36** Závislost proudu píku  $I_p$  na koncentraci famoxadonu v půdě (koncentrační rozmezí  $1 - 0,04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), měřeno metodou DPV na CPE v prostředí BR pufr o pH 2 – methanol (9:1)

## 4. Závěr

V rámci této diplomové práce byly provedeny studie, které měly za cíl nalézt optimální podmínky pro stanovení cymoxanilu a famoxadonu ve vodném roztoku a vyvinout metodu vhodnou ke stanovení studovaných látek v říční vodě a půdě. Všechna měření byla provedena metodou diferenční pulsní voltametrie s využitím kompozitní elektrody z uhlíkových vláken, elektrody ze skelného uhlíku a kapilární uhlíková pastové elektrody jako pracovních elektrod. Pro stanovení cymoxanilu byla zvolena kompozitní elektroda z uhlíkových vláken a pro stanovení famoxadonu kapilární uhlíková pastová elektroda.

Práce zahrnuje měření pH závislosti, opakovatelnosti a kalibračních závislostí cymoxanilu a famoxadonu, přičemž každá z elektrod poskytla stanovení v jiném koncentračním rozmezí a pro každou z elektrod byla vypočtena odlišná mez stanovitelnosti. Druhá sada kalibračních závislostí byla proměřená s přidavkem cymoxanilu/famoxadonu. Bylo zjištěno, že přidavek cymoxanilu/famoxadonu nemá žádný vliv na měření v uvedeném rozsahu koncentrací.

Z výsledků měření vyplývá, že nejvhodnější hodnota pH BR pufru pro cymoxanil stanovený na CFRE je pH 4 a pH 2 pro famoxadon stanovený na CPE.

Z výsledků měření vyplývá, že výška píku cymoxanilu měřené na CRFE ( $S_r = 1,36 \%$ ) a GCE ( $S_r = 0,68 \%$ ) se nemění při opakovaných měřeních a elektrodu není mezi měřeními zapotřebí čistit.

V případě měření famoxadonu na obnovovaném povrchu GCE ( $S_r = 3,51 \%$ ) a na CPE ( $S_r = 8,27 \%$ ), kde obnovování povrchu CPE bylo provedeno uříznutím malé části měřicího konce elektrody, výška píku s rostoucím počtem měření téměř neklesá.

Použití nově vypracované voltametrické metody pro stanovení cymoxanilu a famoxadonu bylo ověřeno i na modelových vzorcích říční vody a půdy.

Mez stanovitelnosti pro stanovení cymoxanilu v říční vodě se pohybuje v řádu  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na CFRE elektrodě a pro stanovení famoxadonu na CPE elektrodě  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , u obou elektrod je její hodnota vyšší než tomu bylo u vzorků látky, kde matici tvořila destilovaná voda.

Mez stanovitelnosti pro cymoxanil v půdě byla stanovena na  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  na CFRE elektrodě a pro famoxadon na CPE elektrodě  $0,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## 5. Seznam literatury

1. Kvítek, E.: *Materiály pro elektrotechniku*. CERM, Olomouc 2007.
2. Šebková, S.: Voltametrické stanovení alizarinové chromové černi Pt s využitím kompozitních elektrod, *Chemické Listy* **100**, 449 – 454 (2006).
3. Švancara, I.; Vytrás, K.; Barek, J.; Zima, J.: Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **31**, 311 – 345 (2001).
4. Šebkova, S.: Ph.D. Thesis University Pardubice, Pardubice 2004.
5. Barek, J.; Fischer, J.; Navratil, T.; Peckova, K.; Yosypchuk, B.; Zima, J.: Voltammetric Determination of Genotoxic Nitro Derivatives of Fluorene and 9-Fluorenone Using a Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode, *Electroanalysis* **22**, 2032 – 2042 (2007).
6. Adams, R. N.; Justice, J. B.: *Voltammetry in the Neurosciences*. The Humana Press, Clifton 1987.
7. Nicholson, R. S.; Shain, I.: Theory of stationary electrode polarography: single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry* **36**, 706 – 723 (1964).
8. Wang, J.: *Analytical electrochemistry*, Second edition. Wiley-VCH, New York 2000.
9. Creasy, K. E.; Shaw, B. R.: Polishable Modified Carbon Fiber Composite Electrodes Containing Copolymers of Vinylferrocene or Vinylpyridine in a Cross-Linked Polystyrene Matrix. *Analytical Chemistry* **67**, 1460 – 1465 (1989).
10. Fletcher, S.; Horne, M. D.: Random assemblies of microelectrodes forelectrochemical studies. *Electrochemistry Communications* **1**, 502 – 512 (1999).
11. Rassaei, L.; Sillanpää, M.; Bonne, M. J.: Carbon Nanofiber-Polystyrene Composite Electrodes for Electroanalytical Processes. *Electroanalysis* **19**, 1461 – 1466 (2007).
12. Kořínek, Z.: *Kompozity*. [2. 6. 2011].  
<http://www.volny.cz/zkorinek/technologie.pdf>
13. Xu, X.; Weber, S. G.: Carbon fiber/epoxy composite ring-disk electrode: Fabrication, characterization and application to electrochemical detection



- in capillary high performance liquid chromatography. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **630**, 75 – 80 (2009).
14. Vnouček, M.: *Kompozitní materiály*, [cit. 2. 6. 2011].  
[http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy\\_II/pdf](http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/pdf)
  15. Prabakar, S. J. R.; Narayanan, S. S.: Analytical Applications of Composite Solid Electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**, 2107 (2006).
  16. Salimi, A.; Pourbeyram, S.; Haddadzadeh, H. J.: A carbon nanotubes assisted strategy for insulin detection and insulin proteolysis, *Electroanalytical chemistry* **542**, 39 (2003).
  17. Navratil, T.; Kopanica, M.: Možnosti inovací v elektroanalytické chemii. *Chemické Listy* **96**, 111 (2002).
  18. Navratil, T.; Senholdova, Z.; Shanmugam, K.; Barek, J.: Voltammetric Determination of Phenylglyoxylic Acid in Urine Using Graphite Composite Electrode. *Electroanalysis* **18**, 201 (2006).
  19. Navratil, T.; Barek, J.; Kopanica, M.: Anodic Stripping Voltammetry Using Graphite Composite Electrode. *Central European Journal of Chemistry*, 2007.
  20. Luque, M.; Rios, A.; Valcarcel, M.: Analytical Applications of Composite Solid Electrodes. *Analytical Chemistry* **6**, 514 – 520 (2001).
  21. Chang, M. L.; Chang, C. M.: Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Its Derivatives in Cosmetics Using Epoxy-carbon Composite Electrodes. *Journal of Food and Drug Analysis* **9**, 199 – 206 (2001).
  22. Baval, D.: *Bakalářská práce*, PšF UK, Praha 2011.
  23. Švancara, I.; Vytřas, K.: Příprava a vlastnosti uhlíkových pastových elektrod. *Chemické Listy* **88**, 138 – 146 (1994).
  24. Švancara, I.; Hvízdalová, M.; Vytřas, K.; Kalcher, K.; Novotný, R.: A microscopic study on carbon paste electrodes. *Electroanalysis* **8**, 61 (1996).
  25. Vytřas, K.; Švancara, I.: Aplikace uhlíkových pastových elektrod v elektroanalýze. *Chemické Listy* **88**, 405 – 412 (1994).
  26. Conclusion on the peer review of cymoxanil; Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cymoxanil, *EFSA Scientific Report* **167**, 1 – 116 (2008).
  27. PPDB: Pesticide Properties DataBase, [cit. 20. 3. 2013].  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>

28. U.S. Environmental Protection Agency. Cymoxanil; Pesticide Tolerance Petition. *Federal Register Document* **83** (1999).
29. U.S. Environmental Protection Agency: Cymoxanil; Pesticide Tolerances for Emergency Exemptions, *Federal Register Document* **75**, 97 – 124 (1997).
30. Kristin, L. M.; John, G. C.: Technical Information Bulletin for Curzate. Biochemicals Department, City of Wilmington, Delaware, 12 pp (1983).
31. Farm Chemicals Handbook. *Meister Publishing Co.*, City of Willoughby, Ohio, 1997.
32. Thomson, W. T.: Agricultural Chemicals, Book IV: Fungicides, 12<sup>th</sup> edition. *Thomson Publications*, City of Fresno, California, 1997.
33. Leroux, P.; Carlin-Sinclair, A.: Metabolism of cymoxanil and analogs in strains of the fungus *Botrytis cinerea* using high-performance liquid chromatography and ion-pair high-performance thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography B*, **769**, 35 – 46 (2002).
34. Paola, F.; Carmen, D. G.; Serenella, S.; Patrizia, M.: Determination of cymoxanil in drinking water and soil using high-performance liquid chromatography. *Biomedical Chromatography* **19**, 766 – 770 (2005).
35. Pandey, S. Y.; Arun, R.: Method for simultaneous determination of folpet and cymoxanil active ingredients (combination products) in aqueous media. *Jai Research Foundation* (SANCO/3029/99 and US EPA OPPTS 860.1340), 2012.
36. Draft assessment report on the active substance cymoxanil prepared by the rapporteur Member State Austria in the framework of Council Directive 91/414/EEC, European Food Safety Authority (EFSA), 2007.
37. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE. CEN (European Committee for Standardization), 2008.
38. Final Addendum to the draft assessment report on the active substance cymoxanil prepared by the rapporteur Member State Austria in the framework of Council Directive 91/414/EEC, European Food Safety Authority (EFSA), 2008.
39. Bates, M.: Determination of the Physico-Chemical Properties of DPX-JE874 According to EPA Requirements, Hazleton UK (Covance), 550/9-E1-1014 (1994).
40. González-Álvarez, M.; González-Barreiro, C.; Cancho-Grande, B.; Simal-Gándara, J.: Impact of phytosanitary treatments with fungicides (cyazofamid,

- famoxadone, mandipropamid and valifenalate) on aroma compounds of Godello white wines. *Food Chemistry* **131**, 826 – 836 (2012).
41. Liu, C.; Qin, D.; Zhao, Y.; Pan, C.: Famoxadone residue and dissipation in watermelon and soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **73**, 183 – 188 (2010).
  42. Roberts, P. D.; Momol, M. T.; Ritchie, L.; Olson, S. M.: Evaluation of spray programs containing famoxadone plus cymoxanil, acibenzolar-S-methyl, and *Bacillus subtilis* compared to copper sprays for management of bacterial spot on tomato. *Crop Protection* **27**, 1519 – 1526 (2008).
  43. Lee, D. Y.; Hashinger, B. M.: Metabolism of Famoxadone, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, U.S.A. DuPont-4613 (2001).
  44. Jefferson, D. H.; Cynthia G. P.: Pesticide Fact Sheet: Famoxadone. Office of Prevention, *Pesticides and Toxic Substances* **7501C** (2003).
  45. Fayette, J.; Roberts, P. D.; Pernezny, K. L.; Jones, J. B.: The role of cymoxanil and famoxadone in the management of bacterial spot on tomato and pepper and bacterial leaf spot on lettuce. *Crop Protection* **31**, 107 – 112 (2012).
  46. Kaman, R. A.: Degradation of DPX-JE874 in Four Soils. Ricerca, Inc. DuPont Report No. AMR 3670-**95** (1996).
  47. Mingrong Q.; Liqin W.; Hu Z.; Jingwen W.; Rui L.; Xiangyun W.; Zhimin C.: Stereoselective determination of famoxadone enantiomers with HPLC-MS/MS and evaluation of their dissipation process in spinach. *Journal of Separation Science* **34**, 1236 – 1243 (2011).
  48. Alberto A.; Luciano P.; Fabrizio D.: Determination of famoxadone, fenamidone, fenhexamid and iprodione residues in greenhouse tomatoes. *Pest Management Science* **68**, 543 – 547 (2012).
  49. Nathan, E. C.; Demario, D.; Westberg, G. L.; Hill, S. J.: Analytical Method for the Determination of DPX-JE874 and Cymoxanil Residues in Various Matrices. E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, U.S.A., 1998.
  50. Nathan, E. C.; McClory, J. P.: Magnitude of Residues of Famoxadone in Potatoes Following Application of DPX-KP481 Fungicide at Maximum Label Rates. E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, U.S.A., 1998.